ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

FORTGEFÜHRT VON

K. F. BONHOEFFER

NEUE FOLGE

UNTER MITWIRKUNG VON

J. H. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris, J. A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAESSON-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck, K. CRUSE-Clausthal, J. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-Karlsruhe, P. HARTECK-Troy, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern Oslo, K. HAUFFE-Frankfurt/Main-Hoechst, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan), E. JENCKEL-Aachen, G. JOOS-München, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-Graz, H. KUHN-Marburg, W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N. Y., H. MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, K. NEUMANN-Gießen. W. NODDACK-Bamberg, R. G. W. NORRISH-Cambridge (England), L. ONSAGER-New Haven, Conn., L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V. SCHULZ-Mainz, H. STAUDE-Leipzig, I. N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Hannover, H. S. TAYLOR-Princeton, N.J., E. J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Göttingen, E. WICKE-Hamburg, H. WITTE-Darmstadt

HERAUSGEGEBEN VON

TH. FÖRSTER, W. JOST, G.-M. SCHWAB

BAND 20

MIT 195 ABBILDUNGEN IM TEXT

FRANKFURT AM MAIN 1959

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

C.

J.S

Ma

K.

J.S

K.S

Hoi

W.

H.E

J.F

Eug

P.H

H.J

G.D

H.H

Brun

K.Sc

G.He

H.T

Inhalt von Band 20

Heft 1 und 2

Ausgegeben im April 1959

G. J. Hoijtink und *P. H. van der Meij*, Mono- and di-negative ions of 1, n-diphenylpolyenes and tetraphenylcumulenes. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 26. 10. 58.) 1

J. Goubeau und *D. Hummel*, Die Schwingungsspektren verschiedener Borsauerstoffverbindungen. (Eingegangen am 25. 10. 58.) 15

Mansel Davies und *A. E. Parsons*, Infra-Red Spectrum and Structure of Acetamidine and the Acetamidinium Ion. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. 10. 58.) 34

K. G. Götz und *K. Heckmann*, Mizellform und Struktur mizellarer Phasen. Leitfähigkeitsanisotropie strömender Seifenlösungen II. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. 10. 58.) 42

J. Schlag, Untersuchungen über die reversible Ausbleichreaktion des Thionins durch Fe^{++}-Ionen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 10. 11. 58.) 53

K. Schwabe, Physikalisch-chemische Untersuchungen an Alkanolaminen. Versuche von W. Graichen und D. Spiethoff. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. 11. 58.) 68

Heinz Gerischer und *Mario Käppel*, Redoxvorgänge an Elektroden in Gegenwart von Chromsäure. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 1. 12. 58.) 83

W. Lorenz, Keimbildung in übersättigter Salzlösung bei der anodischen Passivierung von Cadmium, Zink und Blei. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 10. 12. 58.) 95

H. Röck und *W. Schröder*, Nachtrag zu unserer Arbeit „Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen im System Aceton/Chloroform". (Eingegangen am 18. 12. 58.). 103

J. Fahrenfort und *H. F. Hazebroek*, Infra-red Investigation of the Adsorption and Decomposition of Formic Acid on a Nickel/Silica Catalyst. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 13. 2. 59.) . . 105

Buchbesprechungen

Eugen Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie 111

F. Hund, Theoretische Physik 112

Heft 3 und 4

Ausgegeben im Mai 1959

H.-J. Engell und *N. D. Stolica*, Die Kinetik der Entstehung und des Wachstums von Lochfraßstellen auf passiven Eisenelektroden. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. 12. 58.) 113

G. Dickel, H. Degenhart, K. Haas und *J. W. Hartmann*, Über das thermodynamische Verhalten von Kunstharz-Kationenaustauschern bei der Wasseradsorption. Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 22. 12. 58.) 121

H. Hartmann, Modellbetrachtungen zum Problem der Kondensation in der statistischen Theorie der Materie. (Eingegangen am 2. 1. 59.) . . . 143

Bruno Predel, Thermodynamische Untersuchungen an flüssigen Blei-Zink-Legierungen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. 12. 58.) . . . 150

K. Schaarschmidt und *U. v. Weber*, Die Bestimmung der Molmasse nach der Methode der Gasverdrängung. II. Experimentelle Anordnung und Ergebnisse. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. 1. 59.) 166

G. Henrici-Olivé, S. Olivé und *G. V. Schulz*, Selbstverzweigung und Übertragungsreaktion am Polymeren bei Polystyrol. (Eingegangen am 14. 1. 59.) 176

H. T. Witt, R. Moraw und *A. Müller*, Blitzlichtphotometrie. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 23. 1. 59.) 193

A. Martinengo und *H. Gg. Wagner*, Untersuchungen der Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen durch adiabatische Verdichtung. I. Teil: Untersuchungsmethode. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. 1. 59.) 206
G. Schneider und *G. Wilhelm*, Verdampfungsgleichgewichte im System Wasser-Butylglykol. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. 1. 59.) . . 219
Walter Noddack, Hans Meier und *Artur Haus*, Über lichtelektrische Untersuchungen an Triphenylmethanfarbstoffen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. 2. 59.) 233
W. Biermann, Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Natriumchlorid. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 4. 3. 59.) 246

Buchbesprechungen

E. H. Graul, Fortschritte der angewandten Radioisotopie und Grenzgebiete 249
Schaefer-Bergmann-Kliefoth, Grundaufgaben des physikalischen Praktikums 250
Friedrich J. Tischer, Mikrowellen-Meßtechnik 251
K. L. Wolf, Physik und Chemie der Grenzflächen. Bd. I: Die Phänomene im Allgemeinen 251
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, System Nr. 42: Zirkonium 252

Heft 5 und 6

Ausgegeben im Juni 1959

H. T. Witt und *R. Moraw*, Untersuchungen über die Primärvorgänge bei der Photosynthese. I. Mitteilung. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 23. 1. 59.) 253
H. T. Witt und *R. Moraw*, Untersuchungen über die Primärvorgänge bei der Photosynthese. II. Mitteilung. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. 1. 59.) 283
H. Diebler und *M. Eigen*, Das Relaxationszeitspektrum der chemischen Gleichgewichtseinstellung in wäßrigen Lösungen von Beryllium-sulfat. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. 2. 59.) 299
H. D. Beckey und *W. Groth*, Massenspektrometrische Untersuchung photochemischer Primärprozesse mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. 2. 59.) 307
Volker Ruth, Über einige Beobachtungen bei der Diffusion im System Gold-Silber. Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 12. 2. 59.) . . . 313
R. Suhrmann, Y. Mizushima, A. Hermann und *G. Wedler*, Zur elektronischen Wechselwirkung bei der Chemisorption von Wasserstoff an aufgedampften Nickelfilmen. Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 2. 59.) 332
K. Breitschwerdt und *A. Weller*, Eine Blitzlichtapparatur zur Untersuchung schnell verlaufender protolytischer Reaktionen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 17. 4. 59.) 353
H. Schmidt, Das thermodynamische Verhalten' des Systems *Ar-Kr*. Mit 3 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 11. 4. 59.) . . 363
St. Behrendt, Gas Chromatography Detection by Labeling with Radioactive Reagents. Mit 3 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 8. 6. 59.) 367
Th. Grewer und *H. Gg. Wagner*, Die Reaktionszone von Flammen. Mit 4 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 8. 6. 59.) . . . 371

Autorenregister zu Band 20 375
Sachregister zu Band 11—20 377
Autorenregister zu Band 11—20 424
Buchbesprechungen 443

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 1—14 (1959)

Mono- and di-negative ions of 1,n-diphenylpolyenes and tetraphenylcumulenes *

By

G. J. Hoijtink and P. H. van der Meij

With 20 figures

(Received 26. 10. 58)

Summary

The reduction potentials are reported of various 1,n-diphenylpolyenes and two tetraphenylcumulenes. The reduction proceeds in two stages, first the mono-negative ion is formed and at more negative potential the di-negative ion.

The electronic spectra of the mono- and di-negative ions have been measured in the spectral region 6 to 42 kilo Kaysers.

During the last few years the reactions between aromatic hydrocarbons and alkali metals have been studied extensively. It is now evident that these reactions proceed according to the scheme:

$$M + \text{alkali} \leftrightharpoons M^- + \text{alkali}^+$$

sometimes followed by

$$M^- + \text{alkali} \leftrightharpoons M^{--} + \text{alkali}^+$$

The hydrocarbon negative ions formed are strongly coloured and are for the greater part stable if kept in an atmosphere free from oxygen, water and carbon dioxide.

The concept of an ionic structure for the alkali-aromatics was first introduced by Eistert[1] and by Hückel and Bretschneider[2]. They considered, however, the extra electron to remain localized at one carbon atom to which the positive alkali ions is bounded heteropolarly.

Experimental evidence for the existence of more or less free negative ions in alkali-aromatics came from Scott, Walker and

* These investigations form part of a research-programme supported by the „Netherlands Organization for the Advancement of Pure Research" (Z.W.O.).

[1] B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Ahrens Sammlung N. F. Heft 40, S. 108.

[2] W. Hückel and H. Bretschneider, Liebigs Ann. Chem. **540** (1939) 174.

HANSLEY[3] who reported a good electrical conductivity of the solution of sodium naphthalene in dimethoxyethane, from LIPKIN, PAUL, TOWNSEND and WEISSMAN[4] who observed electron spin resonance of the mono-alkali compounds and from potentiometric titrations carried out in this laboratory[5] which revealed the existence of mono- and di-negative ions.

More recent achievements are characterized by a close co-ordination of experimental investigations and quantummechanical theory. The electronic spectra of the negative ions of a number of aromatic hydrocarbons were measured by PAUL, LIPKIN and WEISSMAN[6] and by BALK, HOIJTINK and SCHREURS[7]. These spectra received a reasonable quantummechanical interpretation[8,9].

Electron spin resonance spectra of the mono-negative ions of various aromatic hydrocarbons were measured by WEISSMAN and DE BOER[10,11,12]. The observed hyperfine splittings were in good agreement with the theoretically predicted spin densities[11,13,14].

In short one may say that the optical and magnetic absorption spectra together with their interpretation lead inevitably to the conclusion that the electrons are taken up by the whole π-electron system. Very recently SUHRMANN and MATEJEC[15] apparently unaware of the

---

[3] N. D. SCOTT, J. F. WALKER and V. L. HANSLEY, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 2442.

[4] D. LIPKIN, D. E. PAUL, J. TOWNSEND and S. I. WEISSMAN, Science Washington **117** (1953) 534.

[5] G. J. HOIJTINK, E. DE BOER, P. H. VAN DER MEIJ and W. P. WEIJLAND, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **74** (1955) 277; **75** (1956) 487.

[6] D. E. PAUL, D. LIPKIN and S. I. WEISSMAN, J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 119.

[7] P. BALK, G. J. HOIJTINK and J. W. H. SCHREURS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76** (1957) 813.

[8] P. BALK, S. DE BRUIN and G. J. HOIJTINK, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76** (1957) 908.

[9] P. BALK, S. DE BRUIN and G. J.HOIJTINK, Molecular Phys. **1** (1958) 151.

[10] S. I. WEISSMAN, J. TOWNSEND, D. E. PAUL and G. E. PAKE, J. chem. Physics **21** (1953) 2227.

[11] E. DE BOER, Thesis Free University Amsterdam 1957.

[12] T. R. TUTTLE, R. L. WARD and S. I. WEISSMAN, J. chem. Physics **25** (1956) 189.

[13] E. DE BOER, J. chem. Physics **25** (1956) 190.

[14] E. DE BOER and S. I. WEISSMAN, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 4549.

[15] R. SUHRMANN and R. MATEJEC, Z. physik. Chem. Neue Folge **14** (1958) 246; **14** (1958) 263.

greater part of the investigations summarized above, have published spectra and electrical conductivity data of some alkali-aromatics. These authors ascribe the spectra to the addition compounds, writing 9 K-anthracene and 9,10-di K-anthracene, thus placing the potassium at definite carbon atoms of the aromatic hydrocarbon. It should be emphasized that this point of view is incorrect and that one may not allocate the electrons added to particular carbon atoms. Unfortunately the main conclusions drawn by these authors have been based on the results of their investigations on solutions of what they call the di-potassium naphthalene in dioxan. As BALK has observed earlier[16] this solution does not contain the dipotassium naphthalene, but a decomposition product. In all probability the following reaction takes place:

$$M^{--} + C_4H_8O_2 \text{ (dioxan)} \rightarrow MH^- + C_4H_7O_2^-.$$

In this light it becomes also clear why SUHRMANN and MATEJEC did not obtain the mono-potassium naphthalene by adding naphthalene to the dipotassium adduct. From this experiment the authors erroneously concluded that the reaction:

$$M^{--} + M \leftrightharpoons 2\,M^- \qquad (1)$$

does not take place. This reaction formed the basis of all our experiments on mono-negative ions published until now. In addition we found that the electronic absorption spectrum of the di-potassium anthracene published by SUHRMANN and MATEJEC exhibits the absorption bands of the mono-potassium anthracene and an absorption band at 22.5 kilo Kayser which has been recognized earlier by DE BOER[11] to be due to decomposition. We found that in the presence of potassium the solutions of hydrocarbon negative ions are less stable than in the presence of sodium. In the further investigations we therefore prefered sodium as reducing agent.

Although one may not allocate the alkali ions to particular carbon atoms of the molecule, it is quite another point that at least the dinegative ions may be strongly associated with alkali-ions in relation to this the following observations have been reported:

1. The electrical conductivity of solutions of mono-alkali compounds is relatively high as data of PAUL, LIPKIN and WEISSMAN[6] show. The conductivity of a 0.01 molar solution of sodium dibiphenylene ethene

[16] P. BALK, private communication.

falls back to about two per cent if the mono-negative ion is further reduced to the dinegative ion[5].

2. PAUL, LIPKIN and WEISSMAN[6] showed LAMBERT-BEERS law to hold for naphthalene and anthracene mono-negative ions in the concentration rang 0.1 to about $3 \cdot 10^{-3}$ mole. litre^{-1}. We have found the absorption of mono- as well as di-negative ions of diphenyl octatetraene to behave in good accordance with LAMBERT-BEERS law in the range 0.01 to $0.5 \cdot 10^{-3}$ mole. litre^{-1}.

3. Absorption spectra have been recorded of hydrocarbon anions with Li^+, Na^+, K^+ and Cs^+ [6,7,17] as cations. The positions of the absorption bands are shifted at most 0.3 kilo Kayser (300 cm^{-1}).

These observations are not conclusive about the degree of association. The only conclusion that may be drawn is that the dinegative ions are certainly stronger associated with alkali ions than the mono-negative ions, which will be nearly free in solutions of 10^{-4} molar or lower concentrations. On the other hand it will become clear from points (2) and (3) that association has little effect on the locations of the absorption bands.

Hydrocarbon negative ions are the primary products in the polarographic reduction of conjugated hydrocarbons. This fact and the ionic structure of the alkali aromatics has led to the supposition that all reductions of conjugated hydrocarbons, chemical, electrochemical reductions and catalytic hydrogenations proceed via primarily formed negative ions. The number of electrons added on (one or two) the proton activity of the solvent and the charge distribution in the intermediately formed ions (eventually influenced by the electric field in the surface double layer if the reaction is heterogeneous) provide, once they have been determined and calculated an explanation of many stray experimental facts[5,18].

Polymerisations may also proceed via the formation of negative ions, e.g. SCOTT and WALKERS polymerisation of dihydro naphthalene[19]. A recent example is the polymerisation of isoprene with lithium[20].

Until now, investigations have remained restricted to aromatic hydrocarbons. A considerable number of organic molecules, ranging

---

[17] E. DE BOER and S. I. WEISSMANN, Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **76** (1957) 824.

[18] G. J. HOIJTINK, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76** (1957) 885.

[19] N. D. SCOTT and J. F. WALKER, Ind. Engng. Chem. **32** (1946) 312.

[20] F. W. STAVELY c. s., Ind. Engng. Chem. **48** (1956) 778.

from the carotenoids to many organic dyes, have in common that they contain a polyene chain with, in the classical notation, alternating single and double bonds. The present series of diphenylpolyenes is highly representative of these compounds.

Experimental Part

a) Origin of the samples

The 1,n-diphenylpolyenes ranging from stilbene to diphenyl dodecahexaene were taken from samples present in our laboratory. The preparation and purification of these samples have been described in a previous paper[21]. The cumulenes tetraphenylbutatriene and tetraphenylhexapentaene were synthesized according to KUHN and WALLENFELS[22].

Of the diphenylpolyenes many stereoisomers are possible. The KUHN and WINTERSTEIN synthesis followed by us mainly leads to the all-trans isomers. From a comparison between the spectra of our diphenylpolyenes and the spectra found by ZECHMEISTER for diphenyl butadiene[23], hexatriene[24], and octatetraene[25] it appeared that our samples contained an amount of other than all-trans isomers up to two per cent, possibly a little more in the case of diphenyl hexatriene. As we are interested in the spectra of the negative ions and cis isomers are known to isomerize to the trans form in the presence of sodium[26], the amount of other than all-trans isomers in all probability will be very small in the negative ions. This could be verified in the following way: A solution of the diphenyl hexatriene di-negative ion was exposed to air so that the neutral hydrocarbon was recovered. From the absorption spectrum of the recovered substance it followed that the amount of other than all-trans isomers was lower than in the original compounds.

b) Preparation of the negative ions

The solutions of the negative ions are prepared under high vacuum because the ions are very sensitive to oxygen and water. As solvents

---

[21] G. J. HOIJTINK and J. VAN SCHOOTEN, Recueil Trav. chim. **72** (1953) 691.

[22] R. KUHN and K. WALLENFELS, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** B (1938) 783, 1510.

[23] J. H. PINCKARD, B. WILLE and L. ZECHMEISTER, J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 1938.

[24] K. LUNDE and L. ZECHMEISTER, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 2308.

[25] L. ZECHMEISTER and J. H. PINCKARD, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 4144.

[26] R. KUHN in Freudenbergs „Stereochemie" (1933) p. 917.

tetrahydrofuran as well as 1,2-dimethoxy ethane have been used. The glass apparatus in which the ions were prepared is sketched in figure 1.

A sample of the compound is put in A through a, which is sealed off. The apparatus is pumped to high vacuum and filled with nitrogen. A piece of sodium is put in B, b is sealed off. The sodium is sublimed against the wall after renewed pumping. The whole apparatus is carefully flamed out and left on the vacuum line for about one hour.

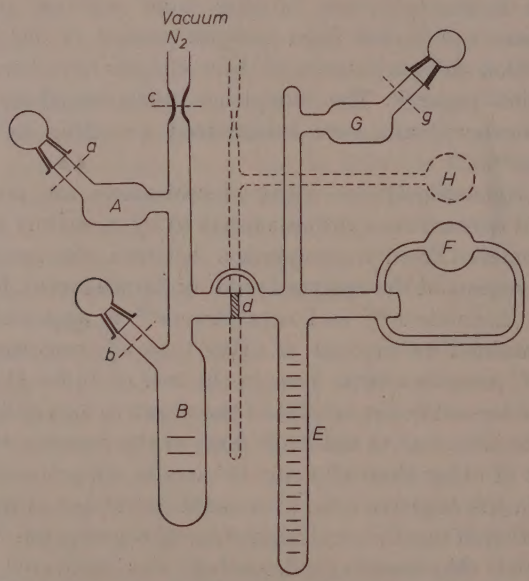


Fig. 1. Apparatus for the preparation of negative ions

Tetrahydrofuran is then distilled into B and capillary C is sealed off. The sample from A is dissolved in B and the solution is stirred magnetically. After the reaction is completed the solution is poured into E. The glass filter removes small pieces of sodium. The solution is now ready for absorption measurements and is poured into the optical cell F. The reference cell is filled in vacuum with pure solvent.

A compound able to form uni- and di-valent anions is completely turned over in the dinegative ion after standing in B for about an hour. To obtain the mono-valent ion the solution must be removed from B at the moment when the reaction $Na + M \rightarrow Na^+ + M^-$ has finished, but the reaction $Na + M^- \rightarrow Na^+ + M^{--}$ has not yet started. The process

is followed spectroscopically; at regular intervals a small part of the solution is poured into F and the concentration of unreacted molecules is determined. A second and simpler procedure to arrive at the mono-negative ions is by means of the reaction (1). A second sample of the compound is then put in G beforehand.

c) Reduction potentials of molecules and mono-negative ions

For the spectral measurements on the mono-negative ions it is important to know if the reaction (1) proceeds quantitatively. The obvious way to get this information is the determination of the reduction potentials of the molecules and the mono-negative ions in the solvent used.

For that purpose potentiometric titrations were carried out, following the procedure described in detail elsewhere[5].

A solution of the hydrocarbon under investigation is titrated in a nitrogen atmosphere with a solution of biphenyl mono-negative ions. As biphenyl has a lower electron affinity than all the compounds under investigation the following reactions will take place:

$$M + \text{biphenyl}^- \rightarrow M^- + \text{biphenyl} \qquad (2)$$

$$M^- + \text{biphenyl}^- \rightarrow M^{--} + \text{biphenyl} \qquad (3)$$

The reduction potentials of the diphenylpolyenes and the tetraphenylcumulenes are given in Table 1.

Table 1. *Reduction potentials of molecules and univalent anions in 1,2-dimethoxy ethane*

hydrocarbon	ε_1[28]	ε_2[28]	$\Delta\varepsilon$
1,2 -diphenyl ethene	0.48	0.25	0.23
1,4 -diphenyl butadiene	0.70	0.62	0.08
1,6 -diphenyl hexatriene	0.96	0.76	0.20
1,8 -diphenyl octatetraene	1.08	0.87	0.21
1,10 -diphenyl decapentaene	(1.10)	[27]	
1,12 -diphenyl dodecahexaene	(1.14)	[27]	
1,1,4,4-tetraphenyl butatriene	1.20	1.03	0.17
1,1,6,6-tetraphenyl hexapentaene	1.55	1.30	0.25
anthracene	0.78	0.20	0.58

[27] The very low solubility makes the values for these compounds, especially ε_2 uncertain.

[28] Relative to the reduction potential of biphenyl.

The electrochemical series is illustrated in Fig. 2. The reduction potential of anthracene and the potential of sodium have been taken from a previous communication[5].

The low values of the difference between the potentials of the first and second reduction step necessitates a calculation of the minimum value of $\Delta\varepsilon$ which a molecule needs to exist at all, say 99 per cent free from molecules and di-negative ions. It will be clear that this will be the case if $\Delta\varepsilon$ is at least equal to:

$$2 \cdot 0.059 \log \frac{99}{1} = 0.23^5 \text{ Volts.}$$

Unfortunately the reduction potentials refer to 1,2-dimethoxy ethane, whereas the optical spectra have been measured in tetrahydrofuran. On the analogy with the results obtained for the aromatic hydrocarbons[5] we may expect the value $\Delta\varepsilon$ to be still lower for

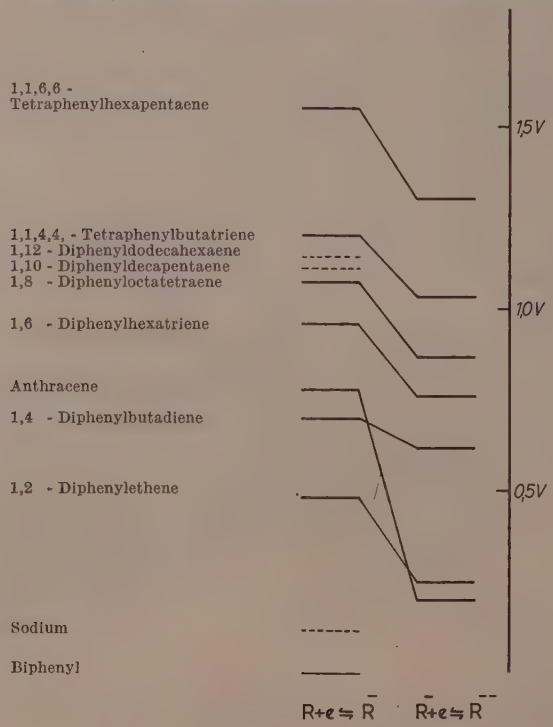


Fig. 2. The electrochemical series of some polyenes and cumulenes

tetrahydrofuran. On the other hand the reduction potentials have been measured in 0.01 molar solutions while the spectra are recorded from 10^{-4} molar solutions. Owing to the association of the di-negative ions with the alkali ions the difference in reduction potential between the first and second reduction step will decrease with increasing concentration. As a consequence the two effects may compensate each other for a great deal, so that the values reported in Table 1 will have at least qualitative meaning for the spectral investigations.

This is indeed confirmed by the measurements of the spectra: the mono-negative ions of all compounds could be prepared quantitatively except the diphenyl butadiene mono-negative ion. In the latter case a tenfold excess of hydrocarbon is required to convert the di-valent ions into the mono-valent ions.

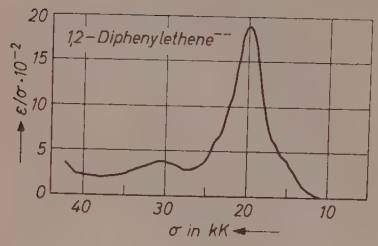
d) Spectral measurements

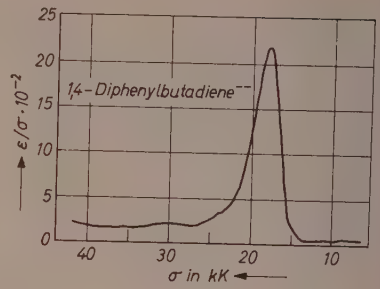
The electronic spectra of the mono- and di-negative ions were measured on a spectrophotometer built in this laboratory. Light sources were a hydrogen discharge tube (Philips) and a tungsten illuminating bulb. A leadsulfide cell (B.T.H.-Co, type C_1) and a photomultiplier (Maurer Vp UV. 690 I) were used for the detection, covering the ranges 6—15 and 12—42 kilo Kaysers respectively. The beam of light was chopped at 120 c.p.s. and the signal was fed into a selective amplifier.

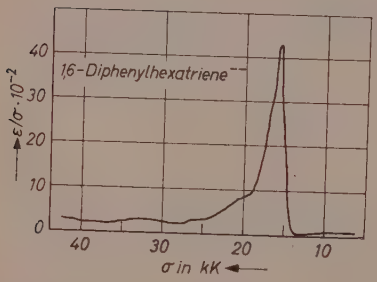
The band width was smaller than 0.1 kK in the region 6—30 kK.

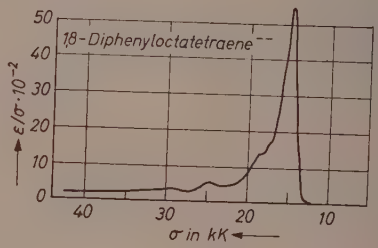
The uncertainty in the extinction data is determined by the uncertainty in the concentrations of the ions. The latter is mainly caused by the inevitable presence of traces of water in the glass apparatus which destroy the negative ions. In order to get some idea of the magnitude of this uncertainty the concentration of recovered molecules was measured in the experiment described in a). Although the determination becomes complicated by possible cis-trans isomerisation, one may conclude that the loss does not exceed 5 per cent of the original concentration.

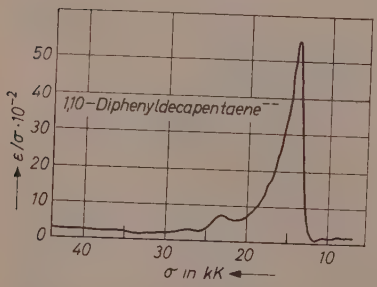
The colours of the solutions are tabulated in table 2, the spectra are given on the pages 10/11. In these figures $\frac{\varepsilon}{\sigma}$ has been plotted against the wave number σ. In this way the area under the absorption bands become directly proportional to the dipole strengths of the corresponding transitions.

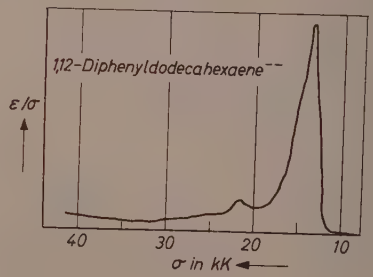

1,2-Diphenylethene--
ε/σ·10⁻²
σ in kK

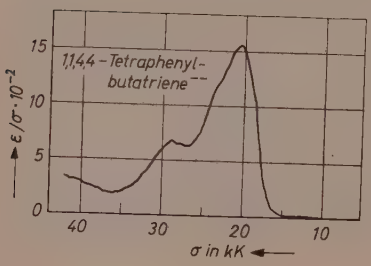

1,4-Diphenylbutadiene--
ε/σ·10⁻²
σ in kK

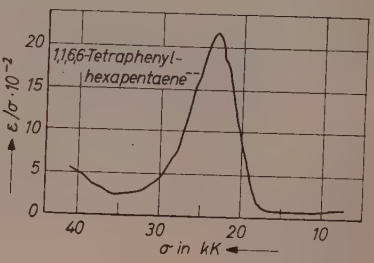

1,6-Diphenylhexatriene--
ε/σ·10⁻²
σ in kK

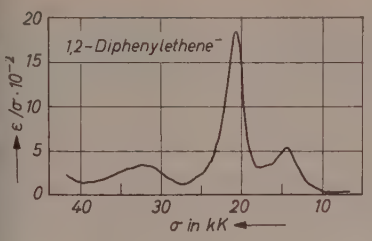

1,8-Diphenyloctatetraene--
ε/σ·10⁻²
σ in kK

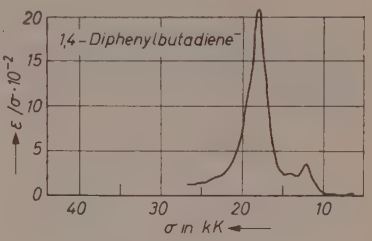

1,10-Diphenyldecapentaene--
ε/σ·10⁻²
σ in kK

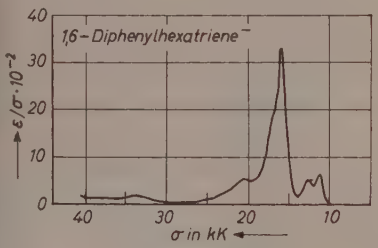

1,12-Diphenyldodecahexaene--
ε/σ
σ in kK

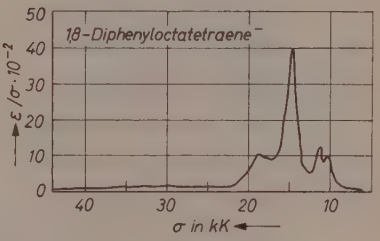

1,1,4,4-Tetraphenyl-
butatriene--
ε/σ·10⁻²
σ in kK

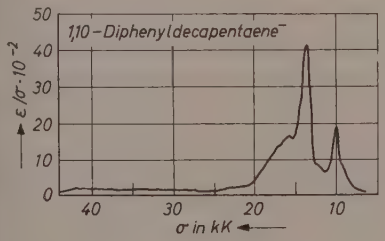

1,1,6,6-Tetraphenyl-
hexapentaene--
ε/σ·10⁻²
σ in kK

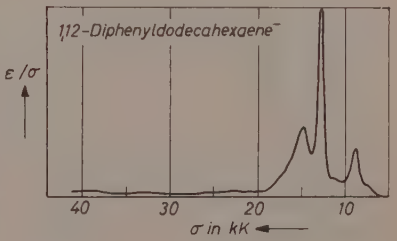

1,2-Diphenylethene⁻
ε/σ·10⁻²
σ in kK

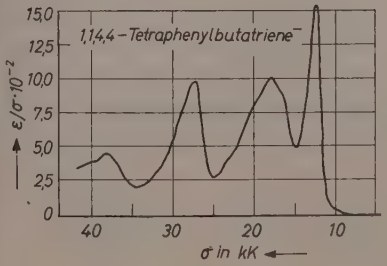

1,4-Diphenylbutadiene⁻
ε/σ·10⁻²
σ in kK

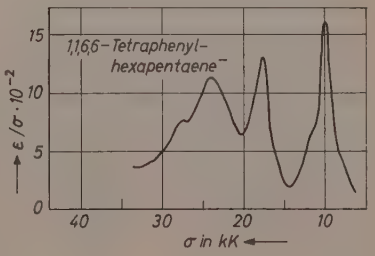

1,6-Diphenylhexatriene⁻
ε/σ·10⁻²
σ in kK


1,8-Diphenyloctatetraene⁻
ε/σ·10⁻²
σ in kK


1,10-Diphenyldecapentaene⁻
ε/σ·10⁻²
σ in kK


1,12-Diphenyldodecahexaene⁻
ε/σ
σ in kK


1,1,4,4-Tetraphenylbutatriene⁻
ε/σ·10⁻²
σ in kK


1,1,6,6-Tetraphenyl-
hexapentaene⁻
ε/σ·10⁻²
σ in kK

LAMBERT-BEERS law was checked on a solution of the mono-negative ion of diphenyloctatetraene and on a solution of the di-negative ion. In both cases LAMBERT-BEERS law was obeyed in the range 0.01 to $0.5 \cdot 10^{-3}$ mole.litre^{-1}.

Table 2. *Colours of negative and positive ions*

Compound	R^-	R^{--}
1,2 -diphenylethene	brownish-green	red
1,4 -diphenylbutadiene	light blue	purple blue
1,6 -diphenylhexatriene	light blue	purple blue
1,8 -diphenyloctatetraene	blue	purple blue
1,10 -diphenyldecapentaene	green-blue	violet
1,12 -diphenyldodecahexaene	green-blue	blue
1,1,4,4-tetraphenylbutatriene	red-purple	orange
1,1,6,6-tetraphenylhexapentaene	red-purple	orange

Discussion

a) Reduction potentials of 1,n-diphenylpolyenes

As far as the reduction potentials of the diphenylpolyenes are concerned two remarkable particulars may be noted. First, that the difference in potential between the first and second reduction step $\Delta\varepsilon$ is much smaller for a polyene than for an aromatic hydrocarbon. Further the $\Delta\varepsilon$ values of the polyenes show a remarkable trend, $\Delta\varepsilon$ being minimal for diphenyl butadiene.

In previous papers dealing with the reduction potentials of aromatic hydrocarbons[5] it has been shown that the difference in potential $\Delta\varepsilon$ approximately equals the difference between the repulsion energy of the two extra electrons in the di-negative ion and the solvation energy of the mono-negative ion. At the present state of theory these quantities can be calculated only roughly, so that we can hardly believe the calculated values of $\Delta\varepsilon$ to throw any light on the divergent behaviour of the diphenylpolyenes. This is the more so because the half-wave potentials of the two reduction steps of the diphenylpolyenes which have been obtained from recent polarographic reductions in dimethylformamide exhibit a normal trend[29].

[29] A. C. ATEN, C. BÜTHKER and G. J. HOIJTINK, presented to Trans. Faraday Soc.

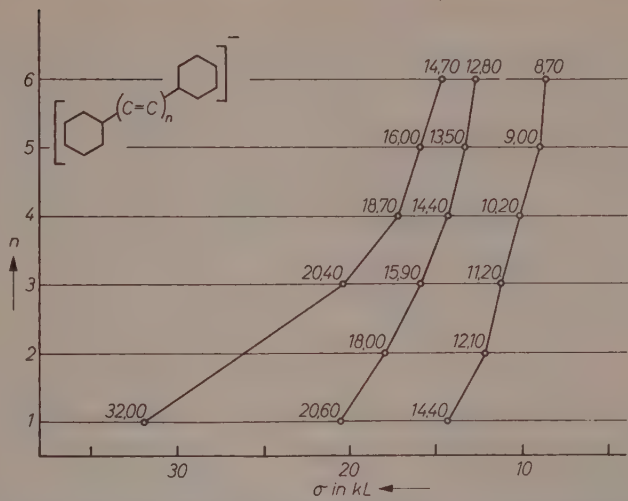


Fig. 3. Observed wave numbers of absorption bands of mono-negative diphenyl polyene ions, against the number of olefinic double bonds n

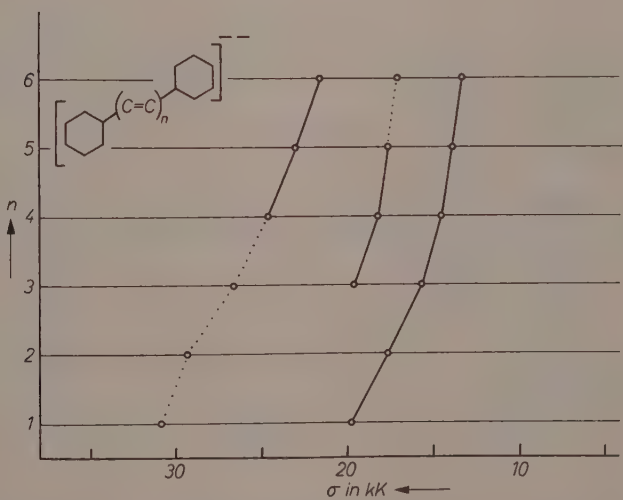


Fig. 4. Observed wave numbers of absorption bands of di-negative diphenyl polyene ions, against n

b) Reduction potentials of tetraphenylcumulenes

The reduction potentials of the cumulenes appear to be far less negative than those of the corresponding polyenes. Apart from a difference in spatial conformation the main difference between cumulenes and polyenes is that in the former the bonds which in the classical structures of the polyenes are called single bonds are much shorter than in the polyenes. Accordingly the conjugation between the double bonds in the cumulenes will be much stronger than in the corresponding polyenes. This results in a lower energy for the lowest anti-bonding π-electron level and consequently in a higher electron affinity.

c) Absorption spectra of the polyene negative ions

A comparison between the absorption spectra of the diphenylpolyene mono-negative ions shows that all spectra have the same characteristic bands: a small band in the red or infra-red, an intense absorption in the visible and again a small band at shorter wave lengths.

The spectra of the dinegative ions have two characteristic bands: a strong one in the visible and a weak band in the violet or ultraviolet.

All bands shift to longer wave lengths going from stilbene to diphenyl dodecahexaene. This is illustrated in the Fig. 3 and 4.

Just like in the case of the molecules[30, 31] the dipole strength of the strong band in the spectra of the mono- and di-negative ions increases with increasing chain length.

A quantum mechanical interpretation of the spectra will be given in a forthcoming paper.

The authors gratefully acknowledge the collaboration of Drs E. DE BOER, W. P. WEIJLAND and W. M. WAGNER in the measurements of the reduction potentials.

Chemical Laboratory of the Free University, Amsterdam

---

[30] K. W. HAUSSER, R. KUHN, Z. physik. Chem. B29 (1935) 363, 371, 378, 384, 391, 417.

[31] G. N. LEWIS and M. CALVIN, Chem. Reviews 25 (1939) 271.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 15–33 (1959)

Die Schwingungsspektren verschiedener Borsauerstoffverbindungen

Von

J. Goubeau und D. Hummel*

(Eingegangen am 25. 10. 58)

Zur Untersuchung von Bor-Sauerstoffbindungen wurden von Borsäure und Deuteroborsäure das Infrarot-Spektrum von 250 bis 4000 cm^{-1} und die Raman-Spektren neu aufgenommen. Weiterhin werden die Infrarot-Spektren mitgeteilt von Methylborsäure, Dimethylborsäuremethylester, Methylborsäuredimethylester, monomerem und dimerem Difluorborsäuremethylester, Fluorborsäuredimethylester, Trimethylboroxol, Metaborsäure, Deuterometaborsäure, deren Natrium- und Calziumsalz. Für die meisten Spektren wird eine Zuordnung gegeben, die mit den angenommenen Strukturen in Übereinstimmung steht. Aus den Spektren kann abgeleitet werden, daß in allen untersuchten Verbindungen mit dreibindigem Bor keine Kraftkonstanten auftreten, die den Wert der Borsäure ($k_{BO} = 5{,}3$ mdyn/Å) wesentlich überschreiten. Auf der anderen Seite ergibt sich, daß im dimeren Difluorborsäuremethylester, in dem das Bor die Koordinationszahl vier besitzt, der Wert für k_{BO} stark abnimmt.

Aus den Spektren zahlreicher Borstickstoffverbindungen[1] konnte gefolgert werden, daß zwischen Bor- und Stickstoff-Bindungsordnungen bis zu zwei in den monomeren Borazenderivaten auftreten können. Diesen Bindungstyp haben wir als koordinative Doppelbindung bezeichnet. Ähnliches konnte auch, allerdings in geringerem Ausmaß für Bor-Fluorverbindungen nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang interessierten die Verhältnisse bei Bor-Sauerstoff-Verbindungen, von denen wir verschiedene spektroskopierten. Über die Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

---

* D. Hummel, Dissertation Technische Hochschule Stuttgart, 1955.

[1] u. a. J. Goubeau, M. Rahtz und H. J. Becher, Z. anorg. Chem. **257** (1954) 161. – J. Goubeau, Angew. Chem. **69** (1957) 77.

Borsäure und Deuteroborsäure

Die Schwingungsspektren der Borsäure wurden schon häufig aufgenommen[2], zum letzten Male von Bethell und Sheppard[3] während der Fertigstellung dieser Arbeit; diese deuteten auch das Spektrum weitgehend aus. Da unsere Spektren mit den zuletzt mitgeteilten gut übereinstimmen, so seien nur die gemittelten Werte all unserer Aufnahmen angegeben.

$B(OH)_3$ Infrarot: 269 s, 274 ss, 277 m, 547 st, 647 m, 674 ss, 798 st b, 882 m, 925 ss, 1030 ss, 1115 ss, 1195 st, 1220 s sch, 1460 sst b, 2005 ss, 2040 ss, 2100 ss, 2268 m, 2352 ss, 2502 ss, 2650 ss, 3210 st b.

$B(OH)_3$ Raman: 500 s, 715 s b, 798 s b, 880 st, 1067 ss, 1345 s, 1505 ss, 3173 m b, 3250 m b.

$B(OD)_3$ Infrarot: 268 s, 274 ss, 279 m, 513 st, [550 s sch], 637 st, 680 m b, 720 s sch, [800 s], 831 s, 914 sst, 1030 m b, [1195 s], 1260 s, 1420 sst b (1472 s), 2380 sst, [3225 s].

$B(OD)_3$ Raman: 675 (0), 831 (1), 1229 (0), 1458 (0), 2405 (1), 2500 (1).

Dabei bedeuten, wie in allen nachfolgenden Tabellen:

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, b = breit, s b = sehr breit, sch = Schulter.

Das Raman-Spektrum der festen Deuteroborsäure war sehr mäßig, wohl wegen zu kleiner Kristalle.

In Tab. 1 ist die Zuordnung zu den Schwingungen gegeben, die sich weitgehend mit der von Bethell und Sheppard[4] deckt. Bei den drei asymmetrischen Grundschwingungen $\nu_2 - \nu_4$ treten deutliche Frequenzunterschiede zwischen IR und Raman auf, welche die englischen Autoren darauf zurückführen, daß im Kristall nicht die einfache Molekel $B(OH)_3$ der Diskussion zugrunde gelegt werden kann, sondern eine größere Einheit von sechs Molekeln, die der hexagonalen Zelle entspricht und durch Wasserstoffbrückenbindung bedingt ist. Eine gewisse Bestätigung für ν_4 bedeutet die beobachtete Isotopenaufspaltung, die derjenigen beim BF_3 entspricht, wie überhaupt die Grundschwingungen beider Molekel sehr ähnlich sind. Dagegen wurde die Isotopenaufspaltung bei ν_2 wohl wegen der Breite der Bande nicht

[2] C. Duval und J. Lecomte, Bl. Soc. Chim. 8 (1941) 713; **19** (1952) 101. — F. A. Miller und C. H. Wilkins, Analytic. Chem. **24** (1952) 1253. — H. Conrad-Billroth, K. W. F. Kohlrausch und A. W. Reitz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937) 292. — J. R. Nielsen, Amer. J. Sci. **A 35** (1938) 113.

[3] D. E. Bethell und N. Sheppard, Trans. Faraday Soc. **51** (1955) 9.

beobachtet. Lediglich bei einer Nujolaufnahme der Deuteroborsäure wurden zwei Banden beobachtet. Die gegenüber BF_3 hohe Frequenz von ν_3 sowie ihre starke Frequenzabhängigkeit bei der Deuterierung sind eine Folge der Wasserstoffbrücken, deren Vorhandensein auch der erniedrigte Wert von ν_{OH} und der erhöhte Wert von δ_{BOH} bzw. γ_{BOH} bestätigt. Lediglich bei γ_{BOH} weichen wir in der Zuordnung von den englischen Autoren ab. Unsere Zuordnung ist gesichert durch die Isotopenverschiebung, die der TELLER-REDLICH-Regel genügt und durch die Breite der Bande, die für eine Wasserstoffschwingung spricht.

Tabelle 1. *Ausdeutung der Schwingungsspektren der Borsäure und Deuteroborsäure*

RAMAN-Spektren			Infrarot-Spektren		
$B(OD)_3$	$B(OH)_3$		$B(OH)_3$	$B(OD)_3$	BF_3
	500 s	ν_3	547 st	513 st	480
		ν_4 ^{11}B	647 m	637 st	691
		ν_4 ^{10}B	674 ss		720
675 ss		γ *BOD*		680 m b	
	715 s	γ *BOH*		720 s	
	798 s	γ *BOH*	798 st b		
831 s	880 st	ν_1	882 m	831 s	888
		δ *BOD*		914 sst	
				1030 m	
	1067	δ *BOH*			
	(1155)	δ *BOH*			
		δ *BOH*	1195 st		
1458 ss	1505 ss	ν_2 ^{11}B	1460 sst	1420 sst	1446
		ν_2 ^{10}B		(1471 m)	1501
2405 s		ν *OD*		2380 sst	
2500 s					
	3173 m	ν *OH*	3210 st		
	3250 m				

Von den in Tab. 1 nicht zugeordneten Linien lassen sich die niederen Frequenzen (268 bis 278) in beiden IR-Spektren vielleicht als Schwingungen einzelner BO_3-Gruppen im Kristall gegeneinander deuten, wofür auch die weitgehende Unabhängigkeit ihrer Frequenzen von der Deuterierung spricht. Zahlreiche weitere Frequenzen lassen sich zwanglos als Ober- und Kombinationstöne betrachten. Im $B(OD)_3$ müssen einige Frequenzen (in eckigen Klammern) einem Gehalt von $B(OH)_3$ zugeordnet werden. Die noch verbleibenden Linien sind meistens sehr schwach, z.B. in $B(OH)_3$ 925, 1030, 2040 cm^{-1}, mit Ausnahme der mittelstarken Linie 1030 cm^{-1} in $B(OD)_3$. Nun sind wegen des Gehaltes an leichtem Wasserstoff neben den Molekülen $B(OD)_3$ auch Moleküle $B(OD)_2(OH)$ bzw. $B(OD)(OH)_2$ anzunehmen. Dies hat aber zur Folge, daß bei den Schwingungen δ_{BOH} bzw. γ_{BOH} Frequenzen auftreten können, die zwischen den Werten der reinen Verbindungen liegen werden. 1030 cm^{-1} läßt sich als ein solcher $\delta_{B(OH)(OD)}$ deuten und 720 cm^{-1} als die entsprechende $\gamma_{B(OH)(OD)}$. Dies darf als eine weitere Bestätigung für die getroffene Zuordnung angesehen werden. Vielleicht sind die schwachen Linien 925 und 1030 cm^{-1} in der normalen Borsäure auch auf den geringen Gehalt an Deuterium zurückzuführen.

Übergang $(CH_3)_3B \rightarrow (CH_3)_2BOH \rightarrow CH_3B(OH)_2 \rightarrow B(OH)_3$

Das Spektrum des ersten Gliedes dieser Reihe, des Bortrimethyls, wurde bereits vor mehreren Jahren aufgenommen und ausgedeutet[4]. In jüngster Zeit wurden die Infrarot-Messungen wiederholt[5], unter anderem auch mit Proben, in denen das Isotop ^{10}B angereichert war[6]. Die anschließende Ausdeutung brachte gegenüber unserer früheren Ausdeutung keine wesentlichen Änderungen. Lediglich an Stelle der einen ϱ_{CH_3} 1060 wird 1162 vorgeschlagen und ν_4 wird bei 335 cm^{-1} angenommen, wodurch die Raman-Linie 486 (2) ungeklärt bleibt, die wir als ν_4 angesehen haben; da diese Änderungsvorschläge nicht zwingend sind, so ist in Tab. 2 die frühere Zuordnung beibehalten worden. Über das Infrarot-Spektrum der gasförmigen Dimethylborsäure und seine Ausdeutung haben wir vor kurzem berichtet[7]. Diese

[4] J. Goubeau und H. J. Becher, Z. anorg. Chem. **268** (1952) 1.

[5] J. E. Stewart, J. Res. nat. Bur. Standards **56** (1956) 373.

[6] W. J. Lehmann, Ch. O. Wilson jr. und J. Shapiro, J. chem. Physics **28** (1958) 777.

[7] D. Ulmschneider und J. Goubeau, Z. physik. Chem. Neue Folge **14** (1958) 56.

Zuordnung wurde ohne Änderung in die Tab. 2 übernommen. Das Infrarot-Spektrum der Methylborsäure wurde im *NaCl*-Bereich in *KBr* verpreßt neu aufgenommen.

$CH_3B(OH)_2$: 778 m, 815 m, 900 m, 1120 m-st, 1190 m b, 1275 s, 1370 ± 25 sst sb, 2970 s sch, 3295 st b. Die Ausdeutung ist in Tab. 2 gegeben. Da nur im *NaCl*-Bereich Messungen vorliegen, so fehlen von den Grundschwingungen die drei Deformationsschwingungen. Bei den Valenzschwingungen bestehen Zweifel, ob 778 oder 815 cm^{-1} ν_2 zuzuschreiben ist. Frequenzhöhe und Intensität sprechen mehr für 815 cm^{-1}. Auch die inneren Schwingungen der CH_3-Gruppe sind sicher zuzuordnen, die beiden δ_{CH_3}-Schwingungen sind durch die besonders starke und breite ν_{as} BO_2 verdeckt. Wie die Gegenüberstellung von $(CH_3)_2BOH$ und $B(OH)_3$ zeigt, differieren die inneren Schwingungen der OH-Gruppe

Tabelle 2. *Zuordnung der Schwingungsspektren in der Reihe $(CH_3)_3B$–$B(OH)_3$*

Gerüstschwingungen		$(CH_3)_3B$		$(CH_3)_2BOH$	$CH_3B(OH)_2$	$B(OH)_3$	
	ν_3	320		343			
				395		547	ν_3
	ν_4 ^{11}B	486	(336)	(410?)		647	ν_4 ^{11}B
	ν_4 ^{10}B		(345)			674	ν_4 ^{10}B
	ν_1	675		718	815	882	ν_1
	ν_4 ^{11}B	1145		1204	1275		
				1276	1370	1460	ν_4 ^{11}B
	ν_4 ^{10}B	1195				(1512)	ν_4 ^{10}B
ϱ CH_3		864					
		906			900		
		970		962			
		1060					
δ_s CH_3		1295		1336			
δ_{as} CH_3		1440		1445			
ν_s CH_3		2875					
ν_{as} CH_3		2975		2960	2970		
ϱ OH				586		715	
					778	798	
δ OH				955		1067	
					1120	1155	
					1190	1195	
ν OH						3173	
						3210	
				3675	3295	3250	

in beiden Verbindungen sehr stark, da in der gasförmigen $(CH_3)_2BOH$ nicht assoziierte Hydroxylgruppen vorliegen. Die Frequenz der ν_{OH} im $CH_3B(OH)_2$ liegt bei den Werten ν_{as} Borsäure 3295 cm^{-1}, so daß auch hier Wasserstoffbrücken anzunehmen sind. Demnach dürfen auch die δ_{OH} und ϱ_{OH} mit ähnlichen Frequenzen wie in der Borsäure erwartet werden, was für die Zuordnung zutrifft. Die inneren gegenläufigen Frequenzänderungen von OH-Valenz- und Deformationsschwingungen tritt ebenfalls ein. Einer leichten Erhöhung von ν_{OH} in $CH_3B(OH)_2$ gegenüber $B(OH)_3$ entspricht einer leichten Frequenzminderung bei δ_{OH} und ϱ_{OH}:

Der Frequenzgang der Grundschwingungen beim Übergang $(CH_3)_3B \rightarrow B(OH)_3$ ist völlig normal, wie er zu erwarten ist wegen der Zunahme der Kraftkonstanten $k_{BC} = 3{,}6 \rightarrow k_{BO} = 5{,}3$ mdyn/Å bei nahezu gleichen Maßen. Es treten demnach in den gemischten Verbindungen keine höheren Kraftkonstanten für k_{BO} auf als in der Borsäure, ebenso wie bei den Fluorverbindungen und im Gegensatz zu den entsprechenden Stickstoffverbindungen.

Übergang $(CH_3)_3B \rightarrow B(OCH_3)_3$

Um diesen Befund an den Borsäuren zu bestätigen, wurden deren Methylester spektroskopiert, beide im Gaszustand.

$(CH_3)_2BOCH_3$: 855 ss b, 900 ss b, 946 s, 960 s sch, 1050 m, 1065 m, 1135 st b, 1155 m sch, 1185 m sch, 1285 m b sch, 1332 sst b, 1470 st b, 1550 s sch, 2867 m, 2900 m sch, 2963 st.

$CH_3B(OCH_3)_2$: 700 s b, 843 s, 853 s, 902 m, 913 s sch, 1038 st, 1046 st, 1070 m b, 1078 s, 1190 m b, 1215 s sch, 1272 s, 1282 m, 1347 sst, 1488 st, 1550 s sch, 2880 m, 2975 m.

In beiden Spektren wurden noch einige Obertöne in der Gegend von 2000 bis 2500 cm^{-1} beobachtet.

Tab. 3 gibt die Zuordnung wieder, die sich auf diejenige von Trimethylbor und Borsäuremethylester[8] stützt, zum anderen auf die von Dimethyl- und Methylborsäure in Tab. 2. Da beide Substanzen im Gaszustand aufgenommen wurden, so weisen zahlreiche Banden Aufspaltungen auf, die weiter nicht berücksichtigt wurden. Auf der geschilderten Grundlage ergibt sich eine weitgehend zwangsläufige Zuordnung der meisten beobachteten Linien. Es verbleiben im $(CH_3)_2BOCH_3$ 1155 und 1550 cm^{-1}, von denen die erste als Gerüstschwingung von ^{11}B gedeutet werden kann oder eine ϱ_{OCH_3}, die zweite

[8] H. J. Becher, Z. physik. Chem. Neue Folge 2 (1954) 276.

als ein Oberton, ebenso wie die einzig verbleibende Frequenz 1550 cm^{-1} im Spektrum von $CH_3B(OCH_3)_2$. Auch bei diesem Übergang ergeben sich keine auffallenden Unregelmäßigkeiten, so daß in den gemischten Verbindungen keine abnormen Kraftkonstanten vorliegen. Die Ester schließen sich eng an die freien Säuren an, was sich auch in einer auffallenden Ähnlichkeit der Spektren in den Grundschwingungen, aber auch in den inneren Schwingungen der BCH_3-Gruppe äußert.

Tabelle 3. *Zuordnung der Schwingungsspektren in der Reihe* $(CH_3)_3B - B(OCH_3)$

		$(CH_3)_3B$	$(CH_3)_2BOCH_3$	$CH_3B(OCH_3)_2$	$B(OCH_3)_3$
Gerüstschwingungen	ν_1	675	---	700	727
				1042	1037
	ν_{OC}		1058		
				1074	1114
	ν_2	1145	1135	1282	
			1285	1347	1361
$\varrho\ BCH_3$		864	855	848	
		906	900	907	
		970	953		
		1060			
$\varrho\ OCH_3$			1185	1190	1196
				1215	1240
					1247
$\delta_s\ BCH_3$		1295	1332		
$\delta_s\ OCH_3$					1469
$\delta_{as}\ CH_3$		1440	1470	1488	1511
$\nu_s\ CH_3$		2875	2867	2880	2869
$\nu_{as}\ CH_3$		2975	2963	2975	2989

Übergang $F_3B \rightarrow B(OCH_3)_3$

In einer früheren Arbeit[9] hatten wir uns mit den Methylestern der Mono- und Difluorborsäure befaßt und konnten nachweisen, daß die monomeren Verbindungen wahrscheinlich nur im Gaszustand existieren, da F_2BOCH_3 flüssig und fest dimerisiert, während $FB(OCH_3)_2$ flüssig dismutiert in F_2BOCH_3 und $B(OCH_3)_3$. Da andererseits die Bindungsverhältnisse in den monomeren Verbindungen von besonderem Interesse sind, so versuchten wir, von beiden Substanzen im gasförmigen Zustand die Infrarotspektren zu erhalten. Da sich bei den Versuchen jedoch ergab, daß auch im gasförmigen Zustand nicht die

[9] J. Goubeau und K. E. Lücke, Liebigs Ann. Chem. **575** (1952) 37.

reinen Molekel, sondern alle vier möglichen Produkte F_3B, F_2BOCH_3, $FB(OCH_3)_2$, $B(OCH_3)$ nebeneinander vorliegen — je nach den Ausgangsmaterialien in verschiedenen Verhältnissen —, so mußten zahlreiche Aufnahmen gemacht werden, um die Spektren der Fluorborsäuremethylester mit einiger Sicherheit zu ermitteln. So treten im Spektrum des aus einem äquimolaren Gemisch von F_2BOCH_3 und $B(OCH_3)_3$ bei 53° abdestillierenden Produktes die Borsäuremethylesterbanden sehr stark auf, weshalb bei späteren Versuchen Gemische mit einem Überschuß an F_2BOCH_3 angewandt wurden, um das Gleichgewicht auch im Dampf mehr zugunsten von $FB(OCH_3)_2$ zu verschieben. Erst wenn die flüssige Phase fast vollständig entfernt ist und der Bodenkörper durch ausgeschiedenes $(F_2BOCH_3)_2$ breiig geworden ist, treten die Linien von $FB(OCH_3)_2$ deutlich hervor, ohne daß schon die stärksten Linien von F_2BOCH_3 auftreten. Es wurde dann folgendes Spektrum (eines unter zahlreichen) beobachtet:

(665 s sch), (675 m), (698 s sch), 721 s sch, 764 ss, (776 ss), 814 ss sch, 823 ss, (832 ss), 911 ss, (916 ss), (923 ss), (938 ss), 951 ss, 960 s, (1037/1043 st), (1111 s), 1205 s b, 1260 s sch, 1310 ss, (1368 sst), (1393 st), (1490 m sch), (1498 st), (1512 m), 1537 s sch, (1640 s), (1762 s), (1886 ss), 1936 ss, (2097 s), (2147 s), (2225 ss), (2274 ss), (2392 ss), (2713 s), (2885 m), (2963 m). Werte in Klammern entsprechen Frequenzen des Borsäuremethylesters.

Um das Spektrum von F_2BOCH_3 zu erhalten, wurde der Dampf des $(F_2BOCH_3)_2$ in einer Heizzelle zwischen 30° und 165° spektroskopiert. Bei den höheren Temperaturen machte sich eine gewisse Verschmierung der Banden bemerkbar, das sehr linienreiche Spektrum enthielt auch die Linien des Borfluorids (in Klammern).

661 s, 676 m, 688 m, 693 m sch, 710 m, 717 s, 803 s, 810 m, 819 m, 900 s, 905 s, 910 ss, 925 ss, 942 s, 950 s, 1021/1030 s, 1061/1070/1077 m, 1200 ss b, 1255/1265/1274 ss, 1381 m, 1396 st, 1416/1425/1433 sst, (1450/61 m), (1503/1512 st b), 1518 st, 1538 s, 1553 s sch, 1608 s b, 2150 s, 2235 s, 2890 m, 2960 s.

Die Schwierigkeit in der Auswertung dieser Spektren lag in der Auswahl der Linien für die einzelnen der vier Substanzen, wobei die Spektren von BF_3 und $B(OCH_3)_3$ sicher bekannt sind. Aus dem Fehlen der sehr starken Liniengruppe 1425 cm^{-1} im Spektrum 1 kann jedoch mit Sicherheit geschlossen werden, daß es sich um das Spektrum des Gemisches von $B(OCH_3)_3$ und $FB(OCH_3)_2$ handelt, die sicher teilweise identische Frequenzen besitzen. Im zweiten Spektrum ist sicher

F_2BOCH_3 der Hauptbestandteil, daneben BF_3 und wahrscheinlich auch noch in geringerer Menge $FB(OCH_3)_2$. Mittels Intensitätsvergleich der vier Spektren und unter Benutzung der früher aufgenommenen RAMAN-Spektren wurden die Frequenzen der einzelnen Substanzen festgelegt und eine Zuordnung zu den Grundschwingungen vorgenommen, die in Tab. 4 wiedergegeben ist.

Durch die Kombination von RAMAN- und Infrarot-Messungen ist das Spektrum von $FB(OCH_3)_2$ auch in den niederen Frequenzen ziemlich gesichert. Die beiden im RAMAN-Effekt beobachteten Gerüstschwingungen 458 und 485 cm^{-1} wurden in ihren ersten Obertönen, 911 und 960 im IR bestätigt. 569, 675 und 767 sind alle im RAMAN-Effekt und die beiden letzten auch im IR vorhanden und ordnen sich

Tabelle 4. *Zuordnung und spektraler Übergang* $BF_3 \rightarrow B(OCH_3)_3$

	F_3B	F_2BOCH_3	$FB(OCH_3)_2$	$B(OCH_3)_3$
Gerüstschwingungen				
δBOC			245	200
				320
		[452]	458	
ν_3	480	[474]	485	524
γBOC				545
			569	575
ν_4 ^{11}B	691	688	675	664
ν_4 ^{10}B	720	710		698
ν_1	888	810	767	727
νOC		1069	1040	1037
			1072	1114
		1396	1368	1361
ν_2 ^{11}B	1446	1425	1393	1388
ν_2 ^{10}B	1501	?	?	
Schwingungen der CH^3-Gruppe				1176
ϱOCH_3 →		1255	1205	1196
		1274	1260	1240
				1247
δCH_3 →			1462	1469
				1484
				1492
		1511	1512	1511
νCH_3 →		2890	2885	2869
		2960	2963	2989

zwanglos ein. Zweifel bestehen lediglich, ob für die zweite ν_{OC} die Raman-Linie 1070 oder die IR-Bande 1111, die identisch ist mit der entsprechenden Linie im $B(OCH_3)_3$, zu wählen ist. In Anlehnung an $CH_3B(OCH_3)_2$ geben wir 1072 den Vorzug. Unsicher bleiben die beiden Raman-Linien 383 und 426 cm^{-1}, die im Gebiet der δBOC liegen.

Da für das F_2BOCH_3 nur das IR-Spektrum vorliegt, so sind die niederen Frequenzen nur aus Obertönen zu entnehmen. Da ebenso wie im $FB(OCH_3)_2$ bei 903, 948, 1025 cm^{-1} schwache Linien auftreten, die nicht als Grundschwingungen zu deuten sind, so liegt es nahe, sie ebenso wie dort als erste Obertöne von Grundschwingungen zu deuten, was zu den in der Tab. 4 angegebenen Werten (in eckiger Klammer) führt. 1025 könnte in verschiedener Weise zerlegt werden, z. B. 452 + 573, wobei das letztere ein wahrscheinlicher Wert für die γBOC darstellt. Bei ϱOCH_3 1255 bis 1274 handelt es sich wahrscheinlich um eine Schwingung, die des gasförmigen Zustandes wegen aufgespalten ist.

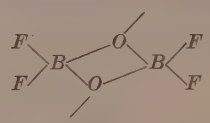
Auch dieser Übergang $F_3B \rightarrow B(OCH_3)$ zeigt keinerlei Unregelmäßigkeiten im Sinne von starken Frequenzverschiebungen, die als Hinweise für wesentliche Änderungen der Kraftkonstanten gegenüber BF_3 und $B(OCH_3)_3$ aufzufassen wären. Im Gegenteil liegen die Frequenzen überraschend genau an den Stellen, an denen sie in den gemischten Verbindungen bei gleichbleibenden Kraftkonstanten zu erwarten sind. Auch die inneren Schwingungen der CH_3-Gruppen bleiben völlig unverändert. Lediglich die ϱOCH_3 zeigen mit steigender Zahl der Fluoratome eine Tendenz nach höheren Werten.

Das Schwingungsspektrum des dimeren Difluorborsäuremethylesters

Zur Ergänzung des früher aufgenommenen Raman-Spektrums dieser Substanz wurde in einer Kühlzelle[10] das IR-Spektrum im Steinsalzbereich aufgenommen.

$(F_2BOCH_3)_2$: 625 s, 657 s, 717/27 ss, 772 s, 812 s, 922 st, 985 st, 1050 m, 1125/38 m, 1169 s, 1192 s, 1239 sst b, 1284 st, 1382 s, 1456 m, 1470 m, 1554 s, 1590 s, 1698 s, 1740 s, 1812 s, 1842 s, 1917 s, 2008 ss, 2104 ss, 2225 s, 2270 s, 2608 s, 2880 m, 2925 s, 3003 m, 3077 s.

In Tab. 4 wurde eine Ausdeutung des Spektrums versucht.



[10] J. Goubeau und K. H. Rohwedder, Liebigs Ann. Chem. **604** (1957) 168.

Tabelle 5. *Zuordnung für das Spektrum von* $(F_2BOCH_3)_2$

		Raman-Effekt	Infrarot
Gerüstschwingungen			
$B_2O_2F_4$ und OC	B_{2g}	173 (1)	
	B_{2u}	222 (1)	
	B_{3g}	292 (5)	
	B_{2u}	321 (2)	
	B_{2g}	373 (5)	
	B_{3u}	437 (3)	
	A_{1g}	505/529 (4)	
	A_{1g}	628 (8)	625 s
			657 s
		720 (1)	717/727 ss
	B_{1u}	762 (0)	772 s
	A_{1g}	810 (3)	812 s
	B_{1g}	881 (1)	
	B_{3u}	925 (2)	922 st
	$A_{1g} + B_{2u}$	986/1010 (5)	985 st
	$\nu\ CO$	1072 (1)	1050 m
			1125/1138 m
	B_{3u}	1224 (1)	1239 sst b
			1284 m sch
CH_3-Schwingungen	$\varrho\ CH_3$	1168 (1)	1169/92 s sch
	$\delta\ CH_3$	1465 (6) d?	1456 st
			1470 st
	$\nu\ CH_3$	2873 (4)	2880 m
		2917 (2)	2925 s
		2993 (8)	3003 m

Dieser wurde das Gerüst $B_2O_2F_4$ der Symmetrie D_{2h}[11] zugrunde gelegt mit 18 Schwingungen, von denen 9 Raman-aktiv, 8 IR-aktiv und eine in beiden verboten sind. Durch die Einführung der beiden CH_3-Gruppen, die aus der B_2O_2-Ebene herausgewinkelt sind, wird die Gesamtsymmetrie erniedrigt, so daß alle Schwingungen in beiden Spektren aktiv werden, wie auch aus Tab. 4 zu entnehmen ist. Dazu kommen sechs weitere Schwingungen $2\,\nu_{CO}$, $2\,\delta_{CO}$ und $2\,\gamma_{CO}$, so daß im gesamten 24 Grundschwingungen zu erwarten sind. Weiterhin treten noch die inneren Schwingungen der CH_3-Gruppen auf, deren Frequenzlage ungefähr aus den bisherigen Verbindungen abzuleiten ist. Zieht man diese von der Zahl der beobachteten Frequenzen ab, so verbleiben 19 Banden, wobei allerdings vier Doppelbanden als eine

[11] K. W. F. Kohlrausch und J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 52 (1942) 185.

gezählt wurden. Wird weiterhin berücksichtigt, daß mit zufälligen Entartungen zu rechnen ist, so stimmt die Zahl der beobachteten mit den erwarteten Schwingungen ganz gut überein, so daß das Spektrum als vollständig anzusehen ist. Gegenüber dem Spektrum des gasförmigen monomeren F_2BOCH_3 ist das IR-Spektrum vollständig verschieden, mit dem Raman-Spektrum stimmt es gut überein. Auffallend ist das Verschwinden der starken Liniengruppe bei 1400 cm^{-1}; dafür treten starke Liniengruppen zwischen 900 und 1200 cm^{-1} auf. Dies muß aller bisherigen spektroskopischen Befunde wegen als Übergang von der Koordinationszahl 3 auf 4 gedeutet werden, in Übereinstimmung mit dem angenommenen Modell. Weiterhin fällt auf, daß den starken IR-Banden schwache Raman-Linien entsprechen und umgekehrt, mit Ausnahme von 986/1010 (5) und 985 st. Darin darf ein Hinweis gesehen werden, daß die Symmetrie D_{2h} des Gerüstes $B_2O_2F_4$ durch die Methylgruppen nur soweit gestört wird, daß die jeweils verbotenen Linien schwach aktiv werden. Auf dieser Basis wurden die Linien versuchsweise zugeordnet. Eine sichere Zuordnung ist sehr erschwert durch die große Ähnlichkeit der Frequenzen von *BF*- und *BO*-Schwingungen, auch bei der Koordinationszahl 4. Aus dieser Zuordnung ergeben sich für die Schwingungen des B_2O_2-Ringes nahezu dieselben Frequenzen wie beim Cyclobutan: B_2O_2 505/29, 922, 986/1010, C_4 542, 932, 1005 cm^{-1}. Bei der Ähnlichkeit der Massen und der Kraftkonstanten in beiden Fällen ist dies durchaus verständlich. Die Zuordnung von 1072 bzw. 1050 cm^{-1} zu νCO entspricht den Befunden bei allen bisherigen Verbindungen. Unsicher bleibt, ob 1125/38 eine $\nu\ CO$ oder ϱCH_3 ist. Sie zeigt die gleiche merkwürdige Aufspaltung wie einige andere Linien. Da die beiden CH_3-Gruppen in bezug auf den B_2O_2-Ring in cis- oder trans-Stellung stehen können, so besteht die Möglichkeit, daß diese Isomeren sich in dieser Verdopplung kundtun.

Das Schwingungsspektrum des Trimethylboroxols

Ebenfalls zur Ergänzung des früher aufgenommenen Raman-Spektrums des Trimethylboroxols, $B_3O_3(CH_3)_3$[12] wurde dessen Infrarot-Spektrum gasförmig im *NaCl*- und *CsBr*-Bereich aufgenommen.

$B_3O_3(CH_3)_3$: 450 sst, 459 m, 570 st, 783 m, 892 m sch, 919 st, 1020 s b, 1226 st, 1243 s sch, 1323 m, 1384 sst, 1597 s, 1691 m, 1763 ss, 1779 ss, 1940 m, 2022 s, 2125 s, 2191 m, 2372 s, 2454 s, 2543 s, 2947 st, 3015 st, 3805 ss b.

---

[12] J. Goubeau und H. Keller, Z. anorg. Chem. **272** (1953) 303.

In Tab. 6 sind Infrarot- und RAMAN-Spektrum einander gegenübergestellt und die Zuordnung auf der Basis eines ebenen Gerüstes der Symmetrie D_{3h} gegeben, für das die Auswahlregeln bereits früher aufgestellt wurden[12]. Das Infrarotspektrum erlaubt nun eine sichere Aussage über die Schwingungen der E' und E'' Klasse. Bei der E' Klasse fällt auf, daß die drei Valenzschwingungen 783, 1226 und 1384 cm^{-1} im RAMAN-Effekt nicht beobachtet wurden, obwohl sie erlaubt sind. Bei 783 ist dies wegen der großen Nähe der starken RAMAN-Linie 807 cm^{-1} verständlich. Bei den beiden anderen ist es nur mit einer extrem niedrigen Intensität zu erklären. Bei der Zuordnung wurde 1,3,5-Trimethylbenzol als Modellsubstanz mit Erfolg eingesetzt. Von den zahlreichen Ober- und Kombinationstönen zwischen 1700 und 2700 cm^{-1} lassen sich nahezu alle mit den Grundschwingungen ausdeuten, wie in der Tab. 6 angegeben. (Näheres vgl. Dissertation D. HUMMEL*.) Die meisten Schwingungen des Boroxolsystems sind gegenüber dem Benzolsystem um einen bestimmten Prozentsatz nach niederen Frequenzen verschoben, entsprechend der gegenüber der C-C-Bindung im Benzol (7,6 m/dyn/Å) erniedrigten BO Kraftkonstanten (5.3).

Tabelle 6. *Zuordnung der Schwingungsspektren des Trimethylboroxols*

Zuordnung	RAMAN	Infrarot
$E''\ \omega_{14}$	170 (3)	
$E'\ \omega_{12}$	232 (5)	
$2 \times \omega_{14}$	333 (1)	
$E'\ \omega_{11}$	451 (7)	540 sst
$A_2''\ \omega_7$		459 m
$A_1'\ \omega_3$	539 (9)	
$A_2''\ \omega_6$		570 st
$E''\ \omega_{13}$	597 (3)	
$E'\ \omega_{10}$		783 m
$A_1'\ \omega_2$	807 (7)	
$\varrho\ BCH_3$	906 (3)	892 m 919 st
$\omega_6 + \omega_7$		1020 s
$A_1'\ \omega_1$	1155 (7)	
$E'\ \omega_9$		1226 st
$\omega_{10} + \omega_{11}$		1243 m
$\delta_s\ CH_3$	1312 (5)	1323 m
$E'\ \omega_8$		1384 sst
$\delta_{as}\ CH_3$	1450 (5)	
$\omega_1 + \omega_{11}$, $2 \times \omega_2$		1597 s
$\omega_1 + \omega_3$		1691 m
$\omega_1 + \omega_{10}$		1940 m
$\omega_2 + \omega_8$		2191 m
$\omega_8 + \delta_s\ CH_3$	2687 (3)	
$2\omega_3$	2745 (3)	
$\nu_s\ CH_3$	2928 (5)	2947 m
$\nu_{as}\ CH_4$		3015 st

Im Gegensatz zum $(F_2BOCH_3)_2$ und in Übereinstimmung mit allen anderen untersuchten BO-Verbindungen der Koordinationszahl 3

liegen die Valenzfrequenzen wiederum höher und erreichen Werte bis nahezu 1400 cm^{-1}.

Hinzuweisen ist noch auf das Verschwinden der Isotopenaufspaltung im Boroxolring; da für den Ring vier Möglichkeiten $^{10}B_3$, $^{10}B_2{}^{11}B$, $^{10}B^{11}B_2$, $^{11}B_3$ existieren. Von diesen ist $^{10}B^{11}B_2$ die häufigste ($\sim 70\,\%$). Die erste Möglichkeit $^{10}B_3$ ist zu vernachlässigen. Wenn deshalb beim Boroxolring Aufspaltungen eintreten, so müßten wegen des geringen Massenunterschieds im gesamten Ringsystem die Aufspaltung geringer sein. Deshalb sind sie nicht mehr beobachtet worden. Ähnliches gilt auch für den Vierring B_2O_2 im dimeren BF_2OCH_3.

Spektren der Metaborsäure und ihrer Salze

Von den drei Modifikationen der Metaborsäure liegen zwei (I und III) als Trioxyboroxole vor, die über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Modifikation II ist aus Ketten aufgebaut. Wir untersuchten Modifikation III, die am leichtesten durch Entwässern von Borsäure bei 110° darzustellen ist. Da sich diese mit dem nie ganz zu entfernenden Wasser des Kaliumbromids umsetzt, so wurde die Nujolmethode angewandt. Die noch empfindlichere Deuterometaborsäure mußte unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß mit scharf getrocknetem Paraffinöl im Trockenkasten verrieben werden. Dieser technischen Schwierigkeiten wegen sind die Spektren nicht sehr zufriedenstellend und zeigen deutlich das Auftreten des Christiansen-Effektes.

$B_3O_3(OH)_3$: 262 s, 268 s, 274 s, 280 m, 415 m, 456 st, 462 m sch, 591 m, 645 st, 735 st b, 825 st b, 885 ss, 942 m, 960 ss, 1110 s, 1150 m, 1200 m, 1245 s, 1290 s sch, 1345 st sch b, 1375 sst sb, $\sim$ 1450 st b, 2860 m b, 3240 sst b.

$B_3O_3(OD)_3$: 718 st b, 835 m, 880 s, 925 m, 970 s, 1005 st, 1160 s sch, 1350 sst sb, 1475 s sch, 2430 st.

Außerdem wurde noch Natriummetaborat, das nach Ssu Mien Fang[13] ebenfalls Boroxolstruktur hat und Calciummetaborat mit Faserstruktur spektroskopiert.

$Na_3B_3O_3$: 702 m, 720 m, 950 m, 1227 sst b, 1255 sst b, 1425/50 sst sb, 1575 s, 1730 s, 1815 s, 1930 s, 1970 s, 2055 m, 2285 ss, 2410 ss, 2820 s, 2980 s.

$Ca(B_2O_4)$: 630 m, 700 st, 730 s, 770 m, 1150 sst, 1445 sst sb, 1505 s sch, 1725 s sch.

---

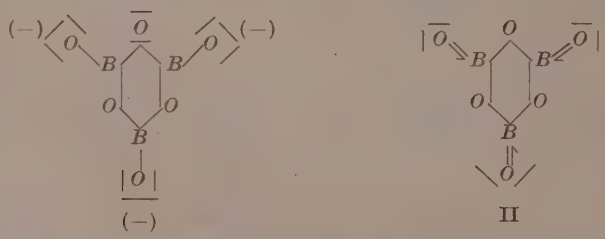
[13] Ssu Mien Fang, Z. Kristallogr. **99** (1938) 1.

In Tab. 7 sind die Spektren der beiden Metaborsäuren, sowie des Natriummetaborats einander gegenüber gestellt und unter der Annahme eines Trioxyboroxols zugeordnet. Aus der Tatsache, daß ν_{OH} gegenüber der Borsäure nur wenig erhöht ist, kann für die δ_{OH} und ϱ_{OH} Schwingungen auf ähnliche Frequenzlagen wie bei dieser geschlossen werden. Es handelt sich um die Liniengruppen 645, 735, 825 cm^{-1} für ϱ_{OH} und 1110, 1150 und 1200 cm^{-1} für δ_{OH}. Die letztere

Tabelle 7. *Zuordnung der Schwingungen der Metaborsäuren und des Natriummetaborats*

Zuordnung	Metaborsäure $B_3O_3(OH)_3$	$B_3O_3(OD)_3$	$(B_3O_6)^-Na_{33}^+$
	262 ss		
	268 ss		
	274 ss		
$E'\ \omega_{12}$	280 m		
	415 m		
$E'\ \omega_{11}$	456 st		
$2\times\omega_{12}$	462 m sch		
$A_2''\ \omega_7$	476 m		
$A_2''\ \omega_6$	591 m		
$\varrho\ OH$	645 st		
$E'\ \omega_{10}$	735 st b	718 st b	702m 720 s
$\varrho\ OH$	825 st b	835 s	
$\omega_6 + \omega_{12}$	885 ss	880 s	
$\delta\ OD$		925 s	
$2\times\omega_7$	942 m		950 s
$\delta\ OD$	960 ss	970 ss	
$\delta\ OD$		1005 m	
$\delta\ OH$	1110 s		
$E'\ \omega_9$, $\delta\ OH$	1150 m	1160 s b sch	
$\delta\ OH$	1200 st		
			1227 st b 1255 st b
$\omega_6 + \varrho\ OH$	1245 s		
$2\ \varrho\ OH$	1290 s sch	1350 sst sb	
$E'\ \omega_8$	1375 sst sb		
			1425
$2\times\omega_{10}/\varrho\ OH + \varrho\ OH \sim$	1450 st sb	1475 s sch	sst sb 1450

verschwindet mit Ausnahme von 1150 cm^{-1} in der deuterierten Verbindung. Dafür tritt eine entsprechende Liniengruppe 925, 970, 1005 cm^{-1} um 185 cm^{-1} tiefer auf, wie es für den Übergang der $\delta_{OH} \rightarrow \delta_{OD}$ zu erwarten ist. Auch von den drei ϱ_{OH} verschwinden nur 825 und 645 cm^{-1}, bzw. werden sehr viel schwächer. Wie beim Trimethylboroxol sind die fünf Schwingungen $\omega_8 - \omega_{12}$ in E' im IR mit besonders starker Intensität und mit ähnlichen Frequenzen vorhanden. Ähnliches gilt auch für ω_6 und ω_7 in A_2''. Unsicher sind ω_9 und ω_{10}, die im Bereich der δ_{OH} bzw. ϱ_{OH} liegen. Entscheidend für die Wahl von 1150 und 735 cm^{-1} waren die geringen Frequenz- und Intensitätsunterschiede beim Übergang zur Deuteroverbindung, die auch für ω_8 zutreffen. Auf dieser Basis ergibt sich für alle Linien, mit Ausnahme der sehr niedrigen Frequenzen 262, 268, 274 alle drei sehr schwach, 415 m und 960 ss, eine Zuordnung, die auch durch den Übergang zur deuterierten Verbindung bestätigt wird, in der lediglich 835 s, wahrscheinlich ein Kombinationston, nicht zugeordnet wurde. Genau so wie früher beim Raman-Spektrum des Esters der Metaborsäure nur ein geringer Unterschied gegenüber dem Trimethylboroxol beobachtet wurde, konnte dies auch für das IR-Spektrum der freien Säure festgestellt werden. Interessant sind die Frequenzerhöhungen für ω_8 und ω_9, die beim Salz auftreten. Diese deuten eine Bindungsverstärkung



II

an, die auf vermehrte Beteiligung der Resonanzformel II zurückgeführt werden kann, die sich auch auf die *BO*-Bindungen des Ringes auswirkt, da das Elektronenpaar des Sauerstoffs als π-Elektronen auch an diesen Bindungen teilhat. Dieser Effekt soll noch eingehender untersucht werden.

Das faserförmige Calcium-metaborat zeigt ein deutlich verschiedenes Spektrum, wenn auch verschiedene Frequenzen gemeinsam sind. Aus beiden Spektren kann jedoch auf das Vorliegen von Boratomen mit der Koordinationszahl 3 gegenüber Sauerstoff geschlossen werden.

Zusammenfassung

Vergleicht man die Ergebnisse aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Borsauerstoffverbindungen, so muß man feststellen, daß in keiner von ihnen *BO*-Kraftkonstanten auftreten, die den Wert in der Borsäure von 5,2 mdyn/Å und des Boroxolringes von 5,3 mdyn/Å wesentlich überschreiten, obwohl dies in Verbindungen vom Typus X_2BOH bzw. X_2BOR bei $X = CH_3, F, H$ unter anderem möglich wäre. Die Instabilität von monomerem F_2BOR deutet an, daß derartige Doppelbindungen wohl wegen starker Polarität der Bindung sehr zu Polymerisation neigen. Die Verhältnisse ändern sich jedoch mit steigender Temperatur zugunsten von Doppelbindungen, wie in jüngster Zeit Untersuchungen am Infrarotspektrum des gasförmigen B_2O_3[14] bewiesen, in dem Frequenzen bis 2100 cm^{-1} beobachtet wurden, die nur mit wesentlich höheren Kraftkonstanten, die einer Doppelbindung entsprechen dürften, zu erklären sind. Umgekehrt zeigt die starke Erniedrigung der *BO*-Frequenzen im dimeren $(F_2BOCH_3)_2$ und im $[B(OH)_4]^-$, also in Borsauerstoffverbindungen mit der Koordinationszahl 4, daß ebenso wie bei den Borfluorverbindungen die Erhöhung der Koordinationszahl zu einer starken Erniedrigung der *BO*-Kraftkonstanten führt.

Aufnahmen von IR-Spektren bei höheren Temperaturen

Für die Aufnahmen bei höheren Temperaturen wurde eine besondere Heizküvette gebaut, die sich in ihrer Konstruktion eng an die im Institut gebräuchlichen Gaszellen anschließt[15]. Auf den zylindrischen Küvettenkörper wurde zunächst eine Lage Glasband gewickelt, an den Enden mit Silikonharz verklebt; dann folgte eine Heizwicklung von Widerstandsdraht aus Konstanten, die zur Wärmeisolierung mit Asbestschnur umwunden wurde und darüber nochmals eine Lage Glasband. Die frontalen Steinsalzfenster wurden mit einer Paste aus zähem Silikonfett und feinem Graphitpulver aufgesetzt. Die gesamte Küvette wurde in einen Messingkasten gesetzt, der ebenfalls mit *NaCl*-Scheiben verschlossen war, um die Wärmeabstrahlung zu verringern. Die Küvette wurde vor der Benutzung im Hochvakuum ausgeheizt. Die zu untersuchende Substanz wurde in das dafür vorgesehene Gefäß eindestilliert und die Küvette abgeschmolzen. Das Substanzgefäß wurde getrennt mit Heizöl aus einem Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht, die Heizung der Küvette wurde mit einem Transformator geregelt und laufend kontrolliert. Wichtig beim Arbeiten mit dieser Zelle ist, daß die Temperatur in der Küvette höher sein muß

---

[14] D. White, N. Walsh und D. E. Mann, J. chem. Physics **28** (1958) 508.

[15] J. Goubeau, W. Bues und F. W. Kampmann, Z. anorg. Chem. **283** (1956) 123.

als im Substanzgefäß, damit keine Kondensation der Substanz an den *NaCl*-Fenstern erfolgt. Dies muß auch in dem Verbindungsstück zwischen Küvette und Substanzgefäß vermieden werden, am besten durch eine stärkere Heizwicklung. Mit dieser Küvette wurden Aufnahmen bis zu 170°C durchgeführt.

Darstellungsmethoden

Die *Methylborsäure* wurde durch Reaktion von Trimethylboroxol und Wasser im Molverhältnis 1 : 3 in der Gasphase erhalten. Beim Abkühlen scheiden sich große glänzende Kristalle der Methylborsäure ab.

Zur Darstellung des Dimethylborsäureesters wurden äquimolekulare Mengen Bortrimethyl und Methanol in ein Bombenrohr kondensiert und 8 Stunden auf 230° und 2 Stunden auf 250° erhitzt. Die Bestimmung des gebildeten Methans ergab einen 99%igen Umsatz. Das fraktionierte Reaktionsprodukt wies ein Molekulargewicht von 69,0 auf (theoretisch 71,9). Aus der Dampfdruckkurve, die praktisch identisch war mit der von BURG und WAGNER[16], wurde ein Kp. von 20° extrapoliert (Lit. 21°[16] und 24°[17]).

Bei den Versuchen, aus dem Dimethylborsäureester durch weiteren Umsatz mit Methylalkohol zum Methylborsäuredimethylester zu gelangen, zeigte sich, daß bei 280° noch kein Umsatz erfolgt, daß aber bei 300° eine nahezu quantitative Reaktion eintritt. Das Reaktionsprodukt enthielt in der Hauptmenge den gemischten Ester. Die Reinigung bereitete Schwierigkeiten wegen der geringen Unterschiede in den Kochpunkten. Da sich jedoch beim Abkühlen eine bei −36° schmelzende Additionsverbindung von $(CH_3)_2BOCH_3.CH_3OH$ ausschied, so wurde das Rohprodukt mit CO_2 abgekühlt und der gesuchte Ester mit Hilfe flüssiger Luft in einer Falle kondensiert. Der Ester kann auch aus Bortrimethyl und Methanol im Verhältnis 1 : 2 durch 17stündiges Erhitzen auf 290° und weiteres vierstündiges Erhitzen auf 320° erhalten werden mit einem 93%igen Umsatz, berechnet aus der gebildeten Methanmenge. Durch wiederholtes Fraktionieren wurde ein Produkt mit dem Molekulargewicht 84,0 (theoretisch 87,9) erhalten, genauso wie nach dem ersten Verfahren. Spektroskopisch wurde ein geringer Gehalt an Methylalkohol nachgewiesen.

Difluorborsäuremethylester wurde in Anlehnung an die Vorschrift von GOUBEAU und LÜCKE[9] dargestellt. Das Reaktionsprodukt bildete farblose, nadlige Kristalle vom F. P. 41 bis 42° und Kp. 85,4° (unkorr.). Näheres über $FB(OCH_3)_2$ ist im Text enthalten (vgl. S. 21). Trimethylboroxol wurde nach dem Verfahren von GOUBEAU und KELLER[12] erhalten.

$(HBO_2)_3$ III wurde durch 24stündiges Entwässern von feingepulverter Borsäure bei 110° dargestellt. Titration mit Mannit und n/10 *NaOH* ergab den geforderten Borgehalt. $(DBO_2)_3$ entstand entsprechend aus $B(OD_3)$ unter sorgfältigem Ausschluß von gewöhnlichem Wasser. Die Deuteroborsäure wurde im abgeschlossenen evakuierten System auf 90° erhitzt, das abdestillierende D_2O wurde in einer mit CO_2 gekühlten Falle aufgefangen. Durch Bestimmung der Gewichtsabnahme wurde das Ende der Reaktion ermittelt. Eine weitere Probe wurde durch Umsatz äquimolekularer Mengen von B_2O_3 mit D_2O erhalten. Zu

[16] A. B. BURG und R. J. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 3872.

[17] G. E. COATES, J. chem. Soc. [London] **1950** 3481.

diesem Zweck wurde normale Borsäure im Hochvakuum entwässert bei Temperaturen bis 200°. Durch Aufkondensieren der berechneten Menge D_2O wird die Metaborsäure erhalten, die zur Homogenisierung kurz bei 180° zusammengeschmolzen wird.

Die wasserfreien Metaborate von Natrium und Calcium wurden durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von kalzinierter Soda bzw. CaO mit Borsäure in einer Platinschale erhalten. Anschließend wurde im elektrischen Ofen bis zum Schmelzen erhitzt.

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER Spektrophotometer Modell 21 aufgenommen, teilweise auch im Cäsiumbromidbereich. Alle leichtflüchtigen Substanzen wurden gasförmig spektroskopiert, die festen Substanzen in KBr verpreßt oder mit Nujol verrieben. Die RAMAN-Spektren der beiden Borsäuren wurden mit einem ZEISS-Dreiprismenspektrographen, teilweise auch mit dem RAMAN-Quantometer aufgenommen. Die Substanzen befanden sich in einem Festkörperröhrchen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemie danken wir für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit. Weiterhin danken wir der Firma Bosch/Stuttgart für die Überlassung von Küvetten für einige Aufnahmen.

Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 34–41 (1959)

Infra-Red Spectrum and Structure of Acetamidine and the Acetamidinium Ion

By

MANSEL DAVIES and A. E. PARSONS

With 2 figures

(Received 27. 10. 58)

Summary

Acetamidine (liquid) and acetamidine hydrochloride (solution) have been studied in the region 450—4000 cm.$^{-1}$. An approximately planar configuration is proposed for the nitrogen valencies for these compounds and interaction of vibrations, analogous to that encountered in the amides, is adduced.

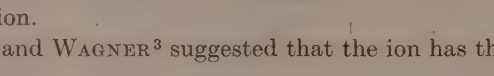
No infra-red study of the simple aliphatic amidines has been reported in the literature and the isolation of acetamidine has only recently been reported by the authors[1].

Several workers have attempted to describe the structure of the acetamidinium ion. SIDGWICK[2] considered the distinction between the nitrogen atoms implied by the formula (I)

(I) (II)

to be non-existent: the ion is, in fact, a resonance hybrid of the two structures, I and II, which are analogous to the structures in the carboxylate ion.

HOLLJES and WAGNER[3] suggested that the ion has the tautomeric forms



[1] M. M. DAVIES and A. E. PARSONS, Chem. and Ind. 1958, pp. 628.

[2] N. V. SIDGWICK, T. W. TAYLOR and W. BAKER, Organic Chemistry of Nitrogen, Oxford, 1949.

[3] E. L. HOLLJES and E. C. WAGNER, J. Org. Chemistry 9 (1944) 31.

The infra-red evidence is strongly in favour of the system proposed by SIDGWICK.

The infra-red and RAMAN spectra of the guanidinium ion $C^+(NH_2)_3$ have been discussed by N. SHEPPARD et al[4]: these results, in conjunction with the RAMAN spectrum of the acetamidinium ion recorded by D. N. SHIGORIN[5], are of assistance in the interpretation of the spectrum of acetamidine and its ion.

Experimental

Acetamidine hydrochloride was prepared by the method suggested by A. W. DOX[6]. It is recrystallized from absolute ethyl alcohol and has a melting point 166 °C. (Lit: 166 °C.). The equivalent weight was determined and the value 94.2 obtained compared well with the calculated value 94.5 for the structure $CH_3(NH_2): NH \cdot HCl$.

Acetamidine

None of the simple aliphatic amidines appear to have been isolated and STRECKER[7] and PINNER[8] reported that although acetamidine could be prepared from its sulphate by treatment in aqueous solution with barium chloride, it could not be isolated from solution. It was described as an unstable substance extremely susceptible to hydrolysis. By treating a cooled saturated solution of acetamidine hydrochloride with an excess of cold, almost saturated caustic soda, a colourless oil separates out. Dried over anhydrous calcium sulphate it can be kept for periods of days without appreciable decomposition: it froze to a glassy solid at dry ice temperatures, melting at about −35 °C. Its analysis (KJELDAHL) showed 47 ± 1.5 per cent nitrogen (calculated nitrogen content for acetamidine is 48.3 per cent). At room temperature it is unstable and is very readily hydrolysed to acetamide and ammonia. The hydrochloride can be regenerated by passing dry hydrogen chloride into an absolute alcoholic solution of the amidine.

The possibility was envisaged that the preparation might be (or contain) a condensation product formed from the simple amidine

[4] N. SHEPPARD et. al., Trans. Faraday Soc. **59** (1957) 589.

[5] D. N. SHIGORIN, Zhur. Phys. Chim. **25** (1951) 789.

[6] A. W. DOX, Org. Syntheses (Collective), Vol. I. Wiley, New York, 2nd Edn.

[7] A. STRECKER, Annalen **103** (1857) 328.

[8] A. PINNER, "Die Imidoäther und ihre Derivate", Berlin, 1892, p. 102.

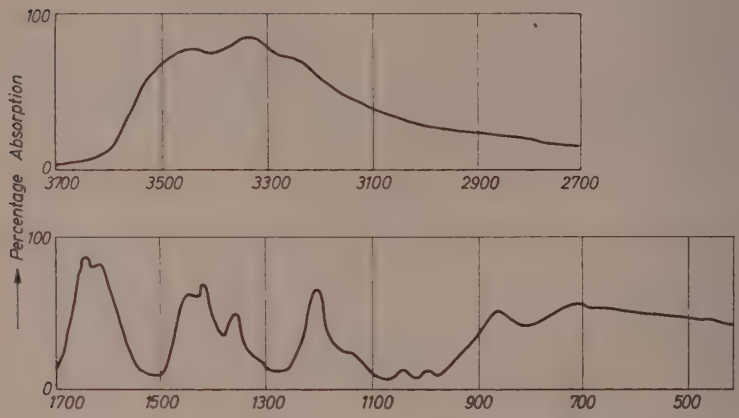


Fig. 1. Infra-red spectrum acetamidine in the regions 3700–2700 cm.$^{-1}$ and 1700–400 cm.$^{-1}$

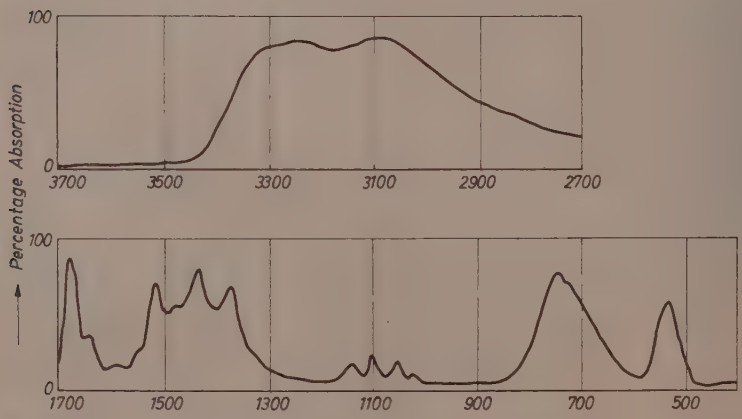


Fig. 2. Infra-red spectrum of solid acetamidine hydrochloride in the regions 3700–2700 cm.$^{-1}$ and 1700–400 cm.$^{-1}$

with elimination of ammonia. However, its molecular weight was determined by the freezing point depression method in formamide, for which the constant was determined using acetamide as a normal solute. The formamide was distilled, dried over anhydrous calcium sulphate and redistilled at reduced pressure, care being taken to ensure the complete exclusion of moisture.

The freezing points were determined, using a BECKMANN thermometer, for the solvent and solutions in the presence of anhydrous calcium sulphate. The mean value of $\Delta T/N$ was 5.7, for acetamide, where ΔT is the depression of the freezing point and N is the number of moles solute per 1000 grams of solvent. The deduced molecular weight of acetamidine was 51 ± 1 compared with the calculated value 58. The low value observed could be due to some hydrolysis by traces of water picked up by the formamide solution.

Table 1. *Frequency Assignment in Acetamidine* (Frequencies in cm.$^{-1}$)

Liquid	Assignment
3429(9)	$\nu\ (NH)$
3330(9)	$\nu_a\ (NH_2)$
3226(9)	$\nu_s\ (NH_2)$
1650(7)	$\nu_{as}(NCN)$
1608(7)	$\delta\ (NH_2)$
1460(3)	$\delta\ (NH) + \nu_s\ (NCN)$
1429(3)	$\delta_a\ (CH_3)$
1368(2)	$\delta_s\ (CH_3)$
1192(5)	$\nu_s(NCN) + \delta(NH)$
1124(1)	$r\ (NH_2)$
1044(1)	$r\ (CH_3)$
1002(1)	$\nu\ (CC)$
862(3)	$t\ (C-NH_2)$?
800 – 450 (6)	$\delta\ (NCH)$, $\omega\ (NCN)$, $t\ (C = NH)$

No trace of water or ammonia could be detected in the initial infra-red records, neither was there any acetamide present, as was confirmed by deliberate admixture of small amounts. The acetamidine, like acetamide, proved to be a highly polar compound in the sense that it was negligibly soluble in non-polar solvents: it showed very slight solubility in acetonitrile, and appreciable solubility in anhydrous alcohol, pyridine and formamide.

Capillary films of acetamidine (liquid) and acetamidine hydrochloride (solid) were investigated in the region 450—4000 cm.$^{-1}$ using a Grubb-Parsons G.S.2. grating spectrometer and S.3 single beam spectrometer fitted with a KBr prism.

The spectra are shown diagrammatically in Figs. 1 and 2 and the observed absorption maxima are listed in Tables 1 and 2.

Table 2. *Frequency Assignment in Acetamidine Hydrochloride*
(Frequencies in cm.$^{-1}$)

Solid	RAMAN*	Assignment
3220(8)	3370(1)	ν_a (NH_2)
	3256(1)	
3083(8)		ν_s (NH_2)
	3213(1)	
	2998(3)	ν_a $(CH_3)\delta$
	2880(4)	ν_s (CH_3)
1684(8)		ν_a (NCN) + δ (NH_2)
1587(2)	1568(1½)	
		δ (NH_2) + ν_a (NCN)
1511(7)	1519(5)	
1425(5)	1444(2)	δ_a (CH_3)
1379(2)	1378(3)	δ_s (CH_3)
1145(1)	1155(6)	
		r (NH_2)
1105(2)	1094(4)	
1058(1)		
		r (CH_3)
980(0)		
1026(1)	1028(3)	ν (CC)
880(½)	880(10)	ν_s (NCN)
746(7)		
	706(2)	ω (NH_2)
729(7)		
530(5)	534(4)	t (NH_2)
	445(2)	δ (NCN) ?

* After D. N. SHIGORIN[5].

Discussion

Assuming the nitrogen valencies to be in a planar configuration the acetamidine molecule has no certain element of symmetry: the highest degree of symmetry possible in the ('planar') acetamidinium ion is C_{2v} which is attained when there is free rotation of the methyl group about the C—C bond.

The vibrations associated with the amino and imino groups are strongly affected by intermolecular association. In the spectrum of acetamidine (Fig. 1) a broad absorption in the 3 μ region shows three centres at 3429 cm^{-1}, 3330 cm.$^{-1}$ and 3226 cm.$^{-1}$. These centres possibly result from the $\nu_{as}(NH_2)$, $\nu_{sym}(NH_2)$ and $\nu(NH)$ vibrations, but it is difficult to allocate the frequencies to particular modes: as in the

amides and carboxylic acids there is clearly much hydrogen-bonding in the acetamidine. In the acetamidinium ion the $\nu_a\,(NH_2)$ and $\nu_s\,(NH_2)$ vibrations are assigned to absorptions at 3220 cm.$^{-1}$ and 3083 cm.$^{-1}$ respectively. The RAMAN spectrum of a saturated aqueous-alcoholic solution of acetamidine hydrochloride shows three weak lines at 3370 cm.$^{-1}$, 3256 cm.$^{-1}$, and 3215 cm.$^{-1}$ and these can be correlated with lines of almost identical frequency in the RAMAN spectrum of the guanidinium ion[4, 5] and the benzamidinium ion[5]. The line at 3370 cm.$^{-1}$ is assigned to the $\nu_a\,(NH_2)$ vibrations which are symmetric to the symmetry axis and the lines at 3256 cm.$^{-1}$ and 3231 cm.$^{-1}$ are assigned to $\nu_s\,(NH_2)$ vibrations antisymmetric and symmetric to the symmetry axis respectively.

The stretching vibrations of the heavy atom skeleton of acetamidine and its ion may be approximately described as $\nu_{as}\,(NCN)$, $\nu_{sym}\,(NCN)$, and $\nu\,(C-C)$. In acetamidine the $\nu_{as}\,(NCN)$ vibration is assigned to the strong absorption at 1650 cm.$^{-1}$. In the ion there is interaction between this vibration and the in-plane deformation $\delta\,(NH_2)$ and the resulting absorptions appear at 1684 cm.$^{-1}$ (strong) and 1511 cm.$^{-1}$ (strong). The RAMAN spectrum of the ion shows no line near 1684 cm^{-1} and this is evidence for the antisymmetric nature of this in-plane vibration.

In the planar configuration for the $C(N''H_2):N'H$ grouping in acetamidine the nitrogen atoms are presumably sp^2 hybridized and there is delocalization of the $2p_z$ electrons of the C and N atoms. The $C—N''$ bond acquires double bond character at the expense of the $C—N'$ bond. A similar condition obtains in the (OCN) grouping of the amides and N-substituted amides: the similarity to the amides extends in particular to the $(CONH)$ grouping of the N-substituted amides. In acetamidine there is possibly some interaction between the $\nu_{sym}\,(NCN)$ and $\delta(NH)$ vibrations of the type encountered in the N-substituted amides[9, 10]; these vibrations give respectively absorptions at 1460 cm.$^{-1}$ (mod. intense) and 1192 cm.$^{-1}$ (mod. intense).

The $\nu_{sym}\,(NCN)$ vibration in the ion is assigned to a weak absorption at 880 cm.$^{-1}$ in the I. R. and to a very strong line at 880 cm.$^{-1}$ in the RAMAN. These intensities are consistent with those anticipated for this vibration.

A weak absorption at 1002 cm.$^{-1}$ in the acetamidine spectrum is assigned to the $\nu(C—C)$ vibration. From symmetry considerations of the acetamidinium ion this vibration is expected to give a weak

absorption in the I. R., and a strong line in the RAMAN. It can be assigned to a weak absorption at 1026 cm.$^{-1}$ and a moderately intense line at 1028 cm.$^{-1}$. The assignment of δ (NH_2) to 1608 cm.$^{-1}$ (strong) and of the in-plane rocking mode r (NH_2) to 1149 cm.$^{-1}$ (mod. intense) in acetamidine is similar to the corresponding assignment in formamide[9], thioformamide[10], and urea[11]. In these molecules a planar configuration has been proposed and in formamide[12] and urea[13] this configuration has been established.

The out-of-plane wagging $w(NH_2)$ vibration in acetamidine is tentatively assigned to the moderately intense absorption at 862 cm.$^{-1}$: it may alternatively absorb in the region 800—450 cm.$^{-1}$ where a broad absorption, with no detectable maxima, extends: this, and the lower unrecorded frequency region must include a number of skeletal modes such as the in-plane and out-of-plane deformations of the (NCN) group.

In the infra-red spectrum of the ion the symmetric and anti-symmetric δ (NH_2) vibrations are assigned to 1578 cm.$^{-1}$ (weak) and 1515 cm.$^{-1}$ (strong). The latter perhaps involves some interaction with the ν_a (NCN) vibration: its unperturbed value is expected to be ca. 1600 cm.$^{-1}$. The RAMAN lines corresponding to these absorptions are at 1568 cm.$^{-1}$ (mod. weak.) and 1519 cm.$^{-1}$ (mod.). The r (NH_2) vibrations absorb at 1145 cm.$^{-1}$ (weak) and 1105 cm.$^{-1}$ (weak) in the I. R. and give lines at 1155 cm.$^{-1}$ (mod. intense) and 1094 cm.$^{-1}$ (mod. intense) in the RAMAN. These values are consistent with the assignment in the guanidinium ion (4) where one absorption of the E' class vibration is observed at 1120 cm.$^{-1}$.

The $w(NH_2)$ vibrations are assigned to the absorptions at 746 cm.$^{-1}$ (strong) and 729 cm.$^{-1}$ (weak). The corresponding line in the RAMAN spectrum is at 706 cm.$^{-1}$.

The assignment of the other fundamental vibrations in acetamidine and its ion are given in Tables 1 and 2.

Conclusion

The NH_2 group frequencies in acetamidine are in close agreement with those of urea and the amides and this suggests at least the

[9] J. C. EVANS, J. chem. Physics **22** (1954) 1228.
[10] M. M. DAVIES and W. J. JONES, J. chem. Soc. (London) **192** (1958) 955.
[11] M. M. DAVIES and L. H. HOPKINS, Trans. Faraday Soc. **53** (1957) 1563.
[12] R. J. KURLAND, J. Chem. Physics **23** (1955) 2202.
[13] E. R. ANDREWS and D. HYNDMANN, Faraday. Soc. Disc. **19** (1955) 195.

approximate planarity of the nitrogen valencies. Furthermore, the spectrum can be adequately interpreted if an amide type interaction similar to that encountered in the N-substituted amides is proposed. Such an interaction supports the planarity of the $C(NH_2):NH$ group and other spectroscopic evidence is in favour of this structure. The delocalized molecular orbital over the $N'CN''$ group is not uniform and the mobile electrons are more localized in the $C'\cdots N'H$ bond. This is emphasised by bond order values calculated from a simple molecular orbital treatment of the molecule[14]. These values are $N(C'\cdots N') = 1.77$ and $N(C'\cdots N'') = 1.50$ and they are consistent with the observed frequencies.

The NH_2 frequencies in the acetamidinium ion also indicate a planar configuration for the nitrogen valencies. There are, however, significant differences in the nature of the bonding in the NCN group as compared with acetamidine. The $C—N$ bonds are identical and the unperturbed $(C—N)$ frequency is ca. 1240 cm.$^{-1}$ which corresponds to a bond order of about 1.4. The resonance structure of the ion necessitates a planar configuration with the nitrogen atoms in the sp^2 hybridized form.

A check on the validity of the theoretical bond orders can be obtained by calculating resonance (delocalization) energies (Qcal.) for compounds whose resonance energies have been deduced experimentally from heats of combustion[15]. Some related calculated and experimental values are:

	Urea	Acetamide	Acetamidine
Q_{cal} (kcal./mole)	40	28	13
Q_{exp} (kcal./mole)	41	25	—

No experimental value of Q for an amidine could be found in the literature.

One of us (A.E.P.) thanks the Department of Scientific and Industrial Research for a Maintenance Award.

---

[14] W. J. O. Thomas and A. E. Parsons, J. Molec. Spectroscopy, (in press).
[15] G. W. Wheland, Theory of Resonance, Wiley, New York, 1944.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 42—52 (1959)

Mizellform und Struktur mizellarer Phasen

Leitfähigkeitsanisotropie strömender Seifenlösungen II

Von

K. G. Götz und K. Heckmann

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 21. 10. 58)

Zusammenfassung

Der Anisotropie-Effekt der elektrischen Leitfähigkeit von Cetyl-trimethylammonium-bromid (CTAB) und *Na*-Oleat im Strömungsfeld einer Couette-Apparatur zeigt, daß diese Seifen in hinreichend konzentrierten wäßrigen Lösungen strömungsstabile Stabmizellen bilden. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu früheren Interpretationen entsprechender Röntgendiagramme und erweist die von Corrin vorausgesagte Mehrdeutigkeit solcher Diagramme.

Eine quantitative Auswertung des Effektes führt zu „scheinbaren" Mizellängen ($\geqslant$ wirkliche Mizellängen — Gleichheit besteht bei verschwindender intermizellarer Wechselwirkung). Die ausgeprägte Abhängigkeit dieser scheinbaren Längen vom Zustand (c; T), sowie von hydrophoben bzw. elektrolytischen Zusätzen wurde an CTAB-Lösungen untersucht. Dabei hat sich ein stetiger Übergang von den Strukturelementen der konzentrierteren „mizellaren Lösungen" zu denen der „middle soap"-Phase ergeben: In beiden Phasen liegen Stabmizellen unterschiedlicher Länge vor.

Die Assoziationsvorgänge in Seifenlösungen werden seit langem eingehend untersucht. Trotzdem ist die Struktur der Assoziate — der Mizellen — bis heute umstritten. Mizellen können nämlich nicht, wie gewöhnliche Kolloide, aus ihren Lösungen isoliert und getrennt untersucht werden, da sowohl ihre Existenz als auch ihre Struktur zustandsabhängig sind (Abb. 1), und sich die Gleichgewichtszustände mitunter sehr schnell einstellen (vgl. Fußnote Seite 46). Hieraus ergibt sich eine einschränkende Bedingung für alle Methoden zur Bestimmung der Mizellstruktur als Zustandsfunktion: Alle die Zustandsvariablen, deren Einfluß auf Form und Größe der Mizellen nicht auszuschließen ist, müssen bei der Untersuchung hinreichend konstant bleiben.

Durch Diffusions- und Streulichtmessungen [1, 2] ist nachgewiesen worden, daß die Seifenmizellen in sehr verdünnten Lösungen dicht oberhalb der Kritischen Konzentration c_k, bei der die Mizellbildung einsetzt, je nach Art der Seife etwa 30–100 Seifenionen enthalten. Diese „Kleinmizellen" sind nach HARTLEY[3] kugelförmig, nach PHILIPPOFF[4], HARKINS[5] u. a. dagegen kurze, angenähert zylinderförmige Gebilde von der Höhe zweier Seifenionenlängen.

Eine Reihe von Erscheinungen in der „mizellaren Phase" — insbesondere bei höheren Konzentrationen — haben MCBAIN[6], STAUFF[7] u.a. zu der Ansicht geführt, daß außer der „Kleinmizelle" noch andere Arten von Mizellen vorkommen. So wurde das Auftreten von Strukturviskosität[8], von Strömungsdoppelbrechung[9], von Röntgeninterferenzen[10] und deren Aufspaltung in strömenden Lösungen[11] sowie des Leitfähigkeitsanisotropie-Effekts[12] als Beweis für die Existenz anisodimensionaler Mizellen angesehen.

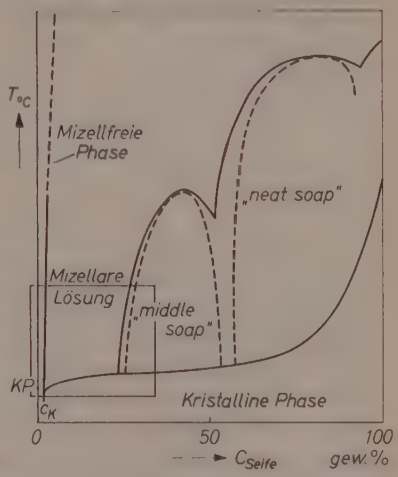


Abb. 1. Phasendiagramm „Seife-Wasser" (schematisch). c_k: Kritische Konzentration. KP: KRAFFT-Punkt. Ausschnitt vgl. Abb. 4

Es ist versucht worden, durch Auswerten der genannten Erscheinungen Form und Größe solcher Mizellen zu ermitteln. Für stabförmige

[1] D. STIGTER, R. J. WILLIAMS und K. MYSELS, J. physic. Chem. **59** (1955) 330.
[2] H. V. TARTAR, J. physic. Chem. **59** (1955) 1195.
[3] G. S. HARTLEY, Kolloid-Z. **88** (1939) 22.
[4] W. PHILIPPOFF, Discuss. Faraday Soc. **11** (1951) 96.
[5] W. D. HARKINS und R. MITTELMANN, J. Colloid Sci. **4** (1949) 367.
[6] J. W. MCBAIN, Colloid Science, Heath & Co., Boston (1950).
[7] J. STAUFF, Z. Elektrochem. **59** (1955) 245.
[8] K. HESS, H. KIESSIG und W. PHILIPPOFF, Naturwissenschaften **26** (1938) 184.
[9] O. SNELLMAN, Ark. Kem. Mineral. Geol. **19**B, (1945) Nr. 5.
[10] W. D. HARKINS, R. W. MATTOON und M. L. CORRIN, J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) 220.
[11] K. HESS und J. GUNDERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1800.
[12] K. HECKMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge **9** (1956) 318.

und plattenförmige Kolloide hatte bereits Peterlin[13] die zu erwartenden Fließkurven berechnet. Sie unterscheiden sich aber so wenig voneinander, daß aus der Strukturviskosität eine eindeutige Formbestimmung an Mizellen nur bei sehr großer Meßgenauigkeit zu erwarten ist. Die Strömungsdoppelbrechungsmethode eignet sich nicht zur Formbestimmung[11]. Ist aber die Form der Teilchen bekannt, so läßt sich ihre Größe und Größenverteilung nach diesem Verfahren ermitteln[15].

Aus dem Auftreten von Röntgeninterferenzen in konzentrierteren Seifenlösungen wurde zunächst allgemein auf das Vorhandensein mehr oder weniger ausgedehnter *Schichtmizellen* geschlossen, die etwa den von McBain[6] vorgeschlagenen „lamellar micelles" entsprechen. Von Stauff[7] wurde bereits damals darauf hingewiesen, daß eine konsequente Durchführung dieser Interpretation eigentlich zur Annahme mehrschichtiger „Großmizellen" führen müßte.

Berechnungen von Corrin[16] haben schließlich die Mehrdeutigkeit dieser Röntgeninterferenzen ergeben: Die gleichen Diagramme können danach auch von *Kugelmizellen* stammen, wenn die intermizellare Wechselwirkung zur Erzeugung einer gewissen Nahordnung ausreicht. Corrins Überlegungen lassen sich auf die aufgespaltenen Röntgendiagramme ausdehnen, die mitunter an strömenden Seifenlösungen gefunden wurden. Danach ist aus solchen Diagrammen nicht ohne weiteres zu ersehen, ob Schichtmizellen oder Stabmizellen vorliegen.

Auf die Existenz von *Stabmizellen* schlossen Debye und Anacker[17] aus Streulichtmessungen an einem hinreichend verdünnten, salzhaltigen System. Die gleiche Mizellform vermutete auch Granath[18] auf Grund einer Kombination von Sedimentations-, Diffusions- und Viskositätsmessungen an solchen Systemen. Die Anwendbarkeit der Diffusions- und Streulicht-Methoden ist auf verdünnte Seifenlösungen beschränkt.

Hartley[19] wertete Röntgendiagramme nach Corrins Deutung[16] aus und fand seine Kugelmizelle bestätigt, die er für den einzig mög-

[13] A. Peterlin, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. II, S. 535, Springer, Berlin (1953).

[14] R. Cerf und H. A. Scheraga, Chem. Reviews **51** (1952) 209.

[15] M. Joly, J. Physique **12** (1951) 900.

[16] M. L. Corrin, J. chem. Physics **16** (1948) 844.

[17] P. Debye und E. W. Anacker, J. physic. Colloid Chem. **55** (1951) 644.

[18] K. Granath, Acta chem. scand. **7** (1953) 297.

[19] G. S. Hartley, Nature [London] **163** (1949) 767.

lichen Mizelltyp hält. Nahezu alle Lösungen, in denen Erscheinungen auftreten, die auf gestreckte oder abgeplattete Mizellen hinweisen, gehören nach HARTLEY[3] nicht mehr zur mizellaren Phase und sollen als übersättigt oder unterkühlt aufgefaßt werden.

Auch eine Reihe theoretischer Untersuchungen über den Energiezustand der Mizelle und das Assoziationsgleichgewicht haben bisher kein einheitliches Bild der Mizellstruktur ergeben[20].

Es erscheint daher wünschenswert, weitere Untersuchungsmethoden heranzuziehen. Im folgenden wird über die Anwendung der Leitfähigkeitsanisotropiemethode zur Bestimmung von Mizellformen berichtet.

Leitfähigkeitsanisotropie

Anisodimensionale gelöste Polyionen liefern auf Grund ihrer richtungsabhängigen Translationsbeweglichkeit richtungsabhängige Beiträge zur elektrischen Leitfähigkeit ihrer Lösungen. Unter dem Einfluß orientierender Kräfte – z.B. eines Strömungsgefälles im Spalt zwischen den konzentrischen Zylindern einer COUETTE-Apparatur – wird die Leitfähigkeit anisotrop. Eine frühere Arbeit beschrieb eine solche COUETTE-Apparatur zur quantitativen Untersuchung dieses Effekts und berichtete über Messungen an Cetyl-trimethylammonium-bromid-Solen[12].

Theoretische Untersuchungen[21] sowie Messungen an geeigneten Modellmolekülen[22] haben inzwischen ergeben, daß dieser Leitfähigkeitseffekt zur Form- und Größenbestimmung an gelösten Polyelektrolyten geeignet ist. Es wird bei diesem Verfahren die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$ in bestimmten Meßrichtungen bei wachsendem Geschwindigkeitsgradienten q im Spalt der COUETTE-Apparatur verfolgt. Auf Abb. 2 ist der berechnete Verlauf solcher Kurven für drei spezielle Meßrichtungen (x, y, z) für Stäbchen und Scheibchen wiedergegeben. Man erkennt die Form der Teilchen bereits am Vorzeichen der Anisotropie in z-Richtung. Aus dem quantitativen Verlauf der Kurven läßt sich eine scheinbare Teilchengröße berechnen, die im allgemeinen die wirkliche Größe erheblich übersteigt und nur bei verschwindender Wechselwirkung zwischen den Teilchen mit ihr übereinstimmt[22].

Zur Bestimmung der Anisotropien in Lösungen *stabiler* Teilchen wird die Leitfähigkeitsänderung in den verschiedenen Meßrichtungen auf die Ruheleitfähigkeit $\varkappa_0$ (Gleichverteilung der Teilchenhauptachsen) bezogen. Bei *instabilen* Teilchen dagegen ist diese Bezugsleitfähigkeit im allgemeinen nicht mehr konstant, wenn durch die Scherkräfte Zahl, Größe oder Form der Teilchen geändert werden. Zur Form- und Größenbestimmung an solchen Teilchen kann man sich aber die Kenntnis der jeweiligen Bezugsleitfähigkeit $\varkappa_0(q)$ z.B. aus

[20] C. A. J. HOEVE und G. C. BENSON, J. physic. Chem. **61** (1957) 1149.
[21] G. SCHWARZ, Z. Physik **145** (1956) 563.
[22] K. HECKMANN und K. G. GÖTZ, Z. Elektrochem. **62** (1958) 281.

der Bedingung verschaffen, daß die Summe der Leitfähigkeitsänderungen $\varkappa(q) - \varkappa_0(q)$ in *drei* beliebigen zueinander senkrechten Richtungen immer gleich Null sein muß[21].

Besonders einfach läßt sich der Bezugswert $\varkappa_0$ ($q_{\text{sätt}}$) für nahezu vollständige Orientierung aus den Leitfähigkeitsmessungen in nur *zwei* geeigneten, zueinander senkrechten Richtungen bestimmen. Nach Abb. 2 stehen nämlich die Sättigungsanisotropien für Stäbchen in z- und y-Richtung im Verhältnis -1 zu $+2$; für Scheibchen in z- und x-Richtung im Verhältnis $+1$ zu -2, wodurch der Bezugswert $\varkappa_0$ ($q_{\text{sätt}}$) festgelegt ist.

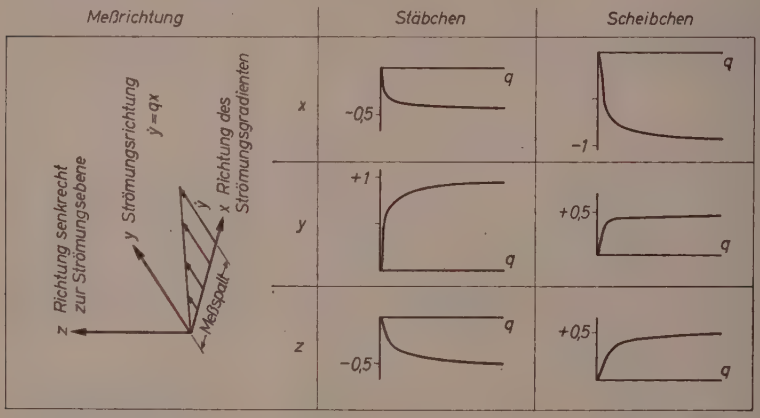


Abb. 2. Verlauf der relativen Leitfähigkeitsanisotropie $\frac{\varkappa - \varkappa_0}{|\bar{\varkappa} - \varkappa_0|}$ (Leitfähigkeitsänderung, bezogen auf den absoluten Betrag der größtmöglichen Leitfähigkeitsänderung) in Abhängigkeit vom Strömungsgradienten q, berechnet für drei spezielle Meßrichtungen. Die *Form* der Teilchen wird aus dem Vorzeichen der Anisotropie in z-Richtung, die *Größe* aus dem Verlauf einer Anisotropiekurve und die *Stabilität* aus dem Grenzwertverhältnis zweier Kurven bei verschiedener Meßrichtung ermittelt.

Diese Möglichkeit, Form und scheinbare Größe unstabiler Teilchen zu bestimmen, ist für die Untersuchung von *Assoziationskolloiden* wichtig, da bei ihnen Strömungsstabilität nicht vorausgesetzt werden kann. Im allgemeinen erkennt man die Instabilität von Teilchen einfach daran, daß ihre Leitfähigkeit nach Abstellen der Strömung den alten Ruhewert ($\varkappa_0$) nicht wieder erreicht. Bei Assoziationskolloiden (Mizellen) dagegen würde sich eine Instabilität nicht in dieser Weise äußern, da die von der Scherkraft beschädigten Assoziate sofort nach Abstellen der Strömung regenerieren*.

---

* Untersuchungen an Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid und Natrium-laurylsulfat in der Nähe der Kritischen Konzentration c_k haben ergeben, daß die Einstellzeiten des Gleichgewichts bei Zustandsänderungen $< 10^{-3}$ sek. sind.

Experimentelles

Zur Bestimmung von Mizellformen wurde die bereits früher beschriebene COUETTE-Apparatur, mit der die Anisotropie senkrecht zur Strömungsebene (z-Richtung) gemessen werden konnte, durch einen Stator zur Messung in Strömungsrichtung (y-Richtung) ergänzt (Abb. 2).

Die Anisotropiemessungen sind vorwiegend an Cetyl-trimethyl-ammoniumbromid (CTAB)* durchgeführt worden, da diese Seife nicht hydrolysiert, sich verhältnismäßig einfach reinigen läßt und schon bei etwa 20 °C sehr gut wasserlöslich ist. Die Analysen ergaben nach viermaligem Umkristallisieren aus Aceton/Alkohol:

CTAB	*C*	*H*	*N*	*Br*
berechnet:	62,6%	11,64%	3,84%	21,9%
gefunden:	62,9%	11,67%	3,80%	21,0%

Ferner wurden untersucht:

Na-Oleat, das aus Ölsäure** nach einem Verfahren von FLOCKHART und GRAHAM[23] hergestellt wurde.

K-Laurat, *Na*-Laurat, *Na*-Laurylsulfat. Diese zum Teil handelsüblichen Seifen sind durch Umkristallisieren gereinigt worden.

Die genau eingewogenen Lösungsbestandteile wurden bei etwa 60 °C unter Rückflußkühlung luftabgeschlossen mit Hilfe eines Magnetrührers durchmischt. Der Rückflußkühler war vorher bei gleicher Temperatur mit Wasserdampf bereits beladen worden, so daß während der Auflösung der Seife kein Wasserverlust durch Sättigen des Kühlers mehr eintreten konnte, wie sich durch nachträgliche Konzentrationsbestimmung bestätigen ließ.

Anschließend wurden die Lösungen mit Ultraschall entgast und durch eine Zuführung von unten in den Spalt zwischen den beiden aufgeheizten Zylindern der COUETTE-Apparatur gepreßt. Diese Behandlung ist notwendig, da nur völlig blasenfreie Füllungen bei hohen Strömungsgradienten nicht zerschäumen.

Mizellform einiger Seifen

Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid (CTAB)

Der Leitfähigkeitsanisotropie-Effekt von CTAB ist bereits in früheren Arbeiten beschrieben worden[12, 24]. Abb. 3 gibt die in y- und z-Richtung gemessenen Anisotropie-Effekte einer 19 gewichtsprozentigen CTAB-Lösung bei verschiedenen Temperaturen wieder (o). Ein

* Fa. Schuchardt, München.

** Fa. Merck, Darmstadt.

[23] B. D. FLOCKHART und H. GRAHAM, J. Colloid Sci. 8 (1953) 105.

[24] K. G. GÖTZ und K. HECKMANN, J. Colloid Sci. **13** (1958) 266.

Vergleich mit Abb. 2 zeigt das für *Stäbchen* charakteristische Anisotropieverhalten. Die Sättigungsanisotropien sind praktisch konstant und verhalten sich ungefähr wie +2 zu −1, d. h. die CTAB-Stabmizellen sind offenbar *strömungsstabil*. Messungen im Konzentrationsbereich zwischen 12 und 22 Gewichtsprozent CTAB führten zu gleichen Ergebnissen. Die Leitfähigkeitsänderungen betrugen bei hohen Konzentrationen bis zu 20%.

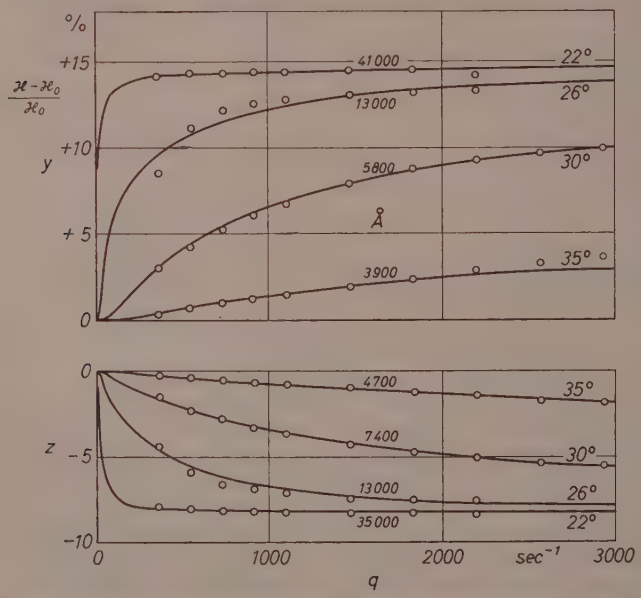


Abb. 3. Leitfähigkeitsanisotropie einer 19 gewichtsprozentigen CTAB-Lösung, gemessen in y- und z-Richtung bei verschiedenen Temperaturen (○). Vergleich mit Abb. 2 zeigt das für *Stäbchen* charakteristische Anisotropieverhalten. Der eingezeichnete Anisotropieverlauf (−) wurde für verschiedene Stäbchenlängen (Å) berechnet.

Es ergibt sich also für konzentrierte, elektrolytfreie CTAB-Lösungen die gleiche Mizellform, die bereits Debye und Anacker[17] an sehr verdünnten CTAB-Lösungen bei hohen Elektrolytzusätzen festgestellt haben.

Aus dem Verlauf der Anisotropiekurven in dem angegebenen Bereich wurden über die Rotationsdiffusionskonstanten der Mizellen deren „scheinbare", durch intermizellare Wechselwirkung vorgetäuschte Längen bestimmt (Seite 45). In Abb. 3 sind die berechneten

Anisotropiekurven für Stäbchen solcher Längen (in Å) eingezeichnet (—), die dem gemessenen Anisotropieverlauf (○) am besten entsprechen. Die aus den Anisotropien beider Meßrichtungen unabhängig ermittelten scheinbaren Mizellängen stimmen innerhalb der Genauigkeit der Methode überein: Sie unterscheiden sich um weniger als 25%.

Die Abweichungen vom berechneten Anisotropieverlauf könnten auf einen leichten Anstieg der scheinbaren Mizellängen mit zunehmender Orientierung hinweisen. Ein Vergleich mit den scheinbaren Mizellängen, die in *ruhender* Lösung aus der Relaxation des Anisotropie-Effekts ermittelt werden können[25], erweist die weitgehende Strömungsstabilität der Mizellen und zeigt, daß die Stabmizellen keineswegs erst im Strömungsgefälle gebildet werden.

Bemerkenswert ist, daß diese Mizellen selbst bei hohen Konzentrationen im Gegensatz zu den geladenen Kettenpolymeren[26] offenbar unverknäult und gestreckt vorliegen. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der Durchmesser der Mizelle nach Debye* für CTAB ungefähr 50 Å beträgt. Ihr Querschnitt ist also etwa 400mal so groß wie z.B. der einer Polyphosphatkette.

Na-Oleat

Anisotropiemessungen wurden an neutralen, sowie schwach alkalischen *Na*-Oleatlösungen im Konzentrationsbereich zwischen 10 und 28 Gewichtsprozent durchgeführt. Die Anisotropie-Effekte betrugen bis zu 15%; in allen Fällen war das Verhältnis der Sättigungsanisotropien, gemessen in y- und z-Richtung, nahezu $+2$ zu -1. Wie beim CTAB liegen also auch in diesem Fall eindeutig strömungsstabile Stabmizellen vor. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Hess und Gundermann[11], Kiessig[27], sowie Harkins u. a.[10], die aus den Röntgendiagrammen ruhender bzw. strömender *Na*-Oleatlösungen zwischen 7 und 35 Gewichtsprozent auf lamellare Struktur der Mizellen geschlossen haben.

---

[25] K. G. Götz, Discuss. Faraday Soc. (1958) (im Druck).

[26] G. Schwarz, Z. physik. Chem. Neue Folge (in Vorbereitung).

* Debye und Anacker[17] haben die Stabmizelle unter der Annahme eines kreisförmigen Querschnitts vom Radius etwa einer Seifenionenlänge nachgewiesen. Die hydrophilen Gruppen der Seifenionen befinden sich auf der Oberfläche, die hydrophoben Ketten im Innern dieser Mizelle.

[27] H. Kiessig, Kolloid-Z. **96** (1941) 252.

Corrins Einwand, nach dem derartige Röntgendiagramme mehrdeutig sein sollten (vgl. Seite 44), findet durch die obigen Ergebnisse eine experimentelle Bestätigung.

Der Nachweis der Stabmizelle bei CTAB und *Na*-Oleat zeigt weiter, daß die Assoziationserscheinungen der Seifen nicht, wie von Hartley[3] vorgeschlagen wurde, mit einer einzigen Mizellart beschrieben werden können.

K-Laurat, Na-Laurat, Na-Laurylsulfat

Mizellare Lösungen dieser Seifen zeigen ausgeprägte Röntgendiagramme[28,29,10]. Trotzdem konnte bisher in keinem Fall eine eindeutige Leitfähigkeitsanisotropie von mehr als 0,5% nachgewiesen werden. Hier ist es nicht möglich, allein aus dem Fehlen der Anisotropie Schlüsse auf die Mizellform zu ziehen.

Phasendiagramm CTAB—Wasser

Abb. 4 gibt einen Ausschnitt aus dem Gesamtphasendiagramm (vgl. Abb. 1) für das System CTAB—Wasser wieder. Die scheinbaren Längen (Å) der CTAB-Stabmizellen, ermittelt aus dem Anisotropieverlauf, wurden als Funktion von Konzentration und Temperatur in das Diagramm eingetragen.

Die Kritische Konzentration c_k und ihre schwache Temperaturabhängigkeit (in Abb. 4 schematisch eingezeichnet) wurden durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt.

Die Kristallisationstemperatur (Krafft-„Punkt") und ihre schwache Konzentrationsabhängigkeit wurden nephelometrisch gemessen. Die Seifenlösungen wurden sehr langsam abgekühlt (0,1 °C/Tag) und die Wendepunkte der sehr steil verlaufenden Temperatur-Trübungskurven als Kristallisationsgrenze im Diagramm eingezeichnet.

Der Übergang von der mizellaren Lösung zur „middle soap"-Phase ist durch das Auftreten flüssig-kristalliner Bereiche gekennzeichnet[30]. Nach Vold[31] wurde die Phasengrenze unter dem Polarisationsmikroskop in einer thermostatierten Kapillarküvette bestimmt. In Abb. 4 ist das Auftreten der ersten flüssigkristallinen Bereiche beim Abkühlen (▽), sowie das Verschwinden der letzten Bereiche beim Erwärmen (△) eingetragen.

Wie aus dem Phasendiagramm Abb. 4 hervorgeht, steigen die scheinbaren Längen der Mizellen mit der Konzentation stark monoton

[28] K. Hess, W. Philippoff und H. Kiessig, Kolloid-Z. **88** (1939) 40.
[29] J. Stauff, Kolloid-Z. **89** (1939) 224.
[30] J. W. McBain und G. M. Langdon, J. Chem. Soc. (London) **127** (1925) 852.
[31] R. D. Vold, J. physic. Chem. **43** (1939) 1213.

an. Der Anstieg läßt sich über die optisch bestimmte Phasengrenze (▽ ; △) hinaus verfolgen und zeigt, daß an dieser Grenze offenbar keine grundsätzliche Strukturumwandlung der Mizellen stattfindet. Demnach sollte man als Strukturelemente in der „middle soap"-Phase sehr

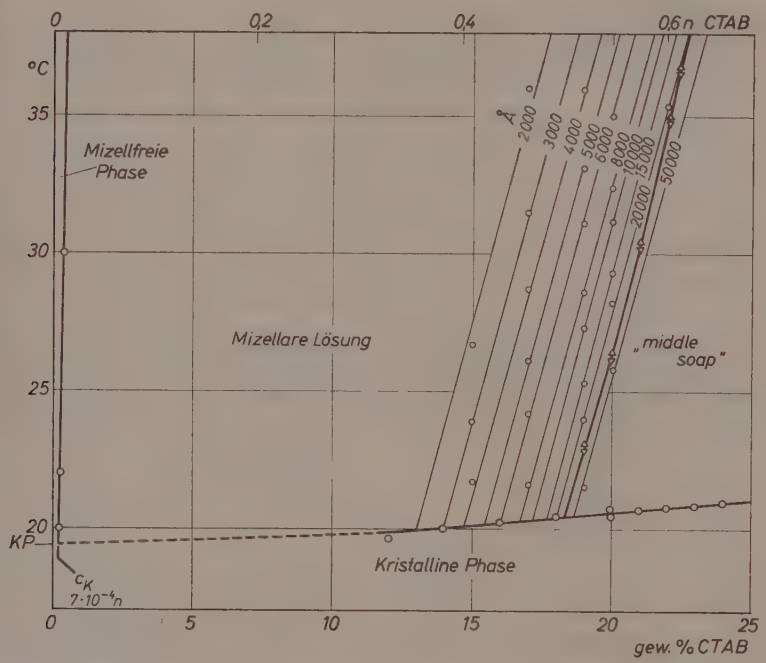


Abb. 4. Ausschnitt aus dem Phasendiagramm CTAB-Wasser (vgl. Abb. 1). c_k: Kritische Konzentration (schematisch). KP: KRAFFT-Punkt. ▽, △: Optisch bestimmte Phasengrenze zwischen mizellarer Lösung und „middle soap"-Phase. Scheinbare Mizellängen in Å, bestimmt aus dem Verlauf der Leitfähigkeitsanisotropie.

ausgedehnte CTAB-Mizellen erwarten. Über die Struktur der „middle soap"-Phase verschiedener Systeme liegen röntgenographische Untersuchungen von MARSDEN u. MCBAIN[32] sowie LUZZATI u. a.[33] vor. Tatsächlich entsprechen die erhaltenen Röntgendiagramme am besten einer hexagonalen Anordnung „unendlich" langer Stabmizellen.

---

[32] S. S. MARSDEN und J. W. MCBAIN, J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 1973.

[33] V. LUZZATI, H. MUSTACCHI und A. SKOULIOS, Nature [London] **180** (1957) 600.

Solubilisations- und Elektrolyteffekt

Es ist zu vermuten, daß eine Verkleinerung der Abstoßungskräfte zwischen den geladenen Gruppen auf der Oberfläche der Mizelle das Mizellwachstum fördert. Eine Verkleinerung dieser Kräfte kann erreicht werden z.B.:

Durch Solubilisation hydrophober Substanzen im Mizellinnern.

Durch Abschirmung der Oberflächenladung bei Elektrolytzugabe.

Untersuchungen wurden durchgeführt an 15 gewichtsprozentigen CTAB-Lösungen unter Zugabe von Benzol und Heptylalkohol bzw. *KBr* oder *KCl*. In allen Fällen wurde ein erheblicher Anstieg der scheinbaren Stabmizellänge und des Anisotropie-Effekts bereits bei kleinen Zusätzen gefunden. (Ein Zusatz von 0,1 Mol Benzol oder Heptanol pro Mol Seife verursacht bereits eine Zunahme der scheinbaren Länge und des Anisotropie-Effekts etwa um den Faktor 5.)

Dieses Ergebnis zeigt, daß bei Untersuchungen des mizellaren Zustands Resultate nur verglichen werden können, wenn sie an Seifen mit sehr hohem Reinheitsgrad oder Proben gemeinsamer Herkunft gewonnen wurden.

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 53–67 (1959)

Untersuchungen über die reversible Ausbleichreaktion des Thionins durch Fe^{++}-Ionen

Von

J. SCHLAG

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 10. 11. 58)

Die Photoreaktion zwischen Thionin und Fe^{++}-Ionen und deren schnelle rückläufige Dunkelreaktion wurden in saurer wäßriger Lösung mit Hilfe eines rasch registrierenden Spektralphotometers untersucht. Für die Abhängigkeit der Geschwindigkeiten beider Reaktionen von den Konzentrationen der beteiligten Stoffe ergaben sich einfache Beziehungen, welche die Aufstellung eines Reaktionsschemas ermöglichten.

Von WEBER[1] wurde beobachtet, daß der Farbstoff Thionin in Gegenwart von Fe^{++}-Ionen in saurer, wäßriger Lösung durch sichtbares Licht ausgebleicht wird. Im Dunkeln wird der Farbstoff innerhalb weniger Sekunden wieder zurückgebildet. Ausbleich-und Rückreaktion verlaufen in sauerstoffreier Lösung völlig reversibel. Quantitative Untersuchungen dieser Reaktion wurden von RABINOWITCH[2] durchgeführt. Dabei wurde allerdings nur der photostationäre Zustand untersucht, der sich bei konstanter Bestrahlung in kurzer Zeit einstellt. Der zeitliche Verlauf der Photoreaktion und der anschließenden Dunkelreaktion konnte wegen deren hoher Geschwindigkeit nicht verfolgt werden. Das sollte in der vorliegenden Untersuchung mit verbesserter Methodik versucht werden, um dadurch die Mechanismen beider Reaktionen aufzuklären[3].

[1] K. WEBER, Z. physik. Chem. **15** (1931) 18.

[2] E. RABINOWITCH, J. chem. Physics **8** (1940) 551.

[3] Nach Abschluß dieser Messungen erschien eine Arbeit von R. HAVEMANN und H. PIETSCH, Z. physik. Chem. **208** (1957) 98 über die Photoreaktion des Thionins, in welcher die Bildung einer lichtempfindlichen Komplexverbindung Thionin · $FeCl_2$ angenommen wird.

Versuchsanordnung

Zur Untersuchung dieser Reaktion wurde eine Apparatur entwickelt, die eine intensive Bestrahlung der zu untersuchenden Lösung unter gleichzeitiger Verfolgung ihres sich verändernden Absorptionsspektrums im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich erlaubt. Abb. 1 zeigt schematisch die optische Anordnung: Das von einer schwachen Glühlampe I herkommende Licht dient zur Messung des Absorptionsspektrums. Es wird durch die Linse L_1 parallel gemacht und durchsetzt die 4 cm lange und 1 cm breite Küvette K mit der

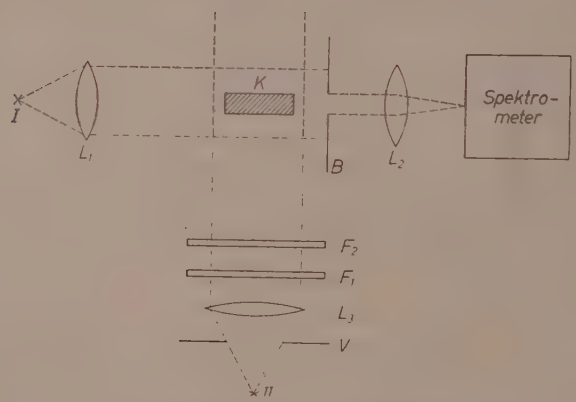


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung

Farbstofflösung. Die Linse L_2 bildet die Lichtquelle auf den Eintrittspalt eines Spektrometers ab, mit dem man mehrere Spektren pro Sekunde aufnehmen kann. Die Blende B sorgt dafür, daß nur solches Licht registriert wird, das die Meßlösung passiert hat. Zur Verfolgung der Ultraviolettabsorption kann die Glühlampe durch eine Wasserstofflampe ersetzt werden.

Zur Erregung der Photoreaktion dient das Licht einer *Hg*-Höchstdrucklampe „HBO 500". Sie steht bei II im Brennpunkt der Linse L_3, damit das Licht die Küvette als Parallelbündel durchstrahlt. Im Strahlengang befindet sich weiter eine Lochblende mit Zentralverschluß, mit dem der Lichtweg geöffnet und gesperrt werden kann. F_1 ist ein Schottfilter GG 14 von 2 mm Dicke, das nur Licht der gelben und grünen *Hg*-Linien (17,33 und 18,31 kK) durchläßt, und bei F_2 wird gegebenenfalls ein Graufilter eingesetzt.

Für die Messungen wurde Thionin aus der Reihe der Redoxindikatoren zur r_H-Bestimmung der Firma Merck verwendet. Das Absorptionsspektrum des Farbstoffes in 10^{-2} normaler Schwefelsäure zeigt Abb. 2. Bei dieser Messung betrug die Schichtdicke der Lösung 2 cm und die Konzentration war zu 10^{-5} Mol/l eingewogen. Für das Maximum bei 16,7 kK ergab sich der molare dekadische Absorptionskoeffizient $\varepsilon = 32\,600$ l/Mol cm. EPSTEIN, KARUSH und RABINOWITCH haben $\varepsilon = 53\,000$ gefunden[4] und im hiesigen Institut hat FRONK mit

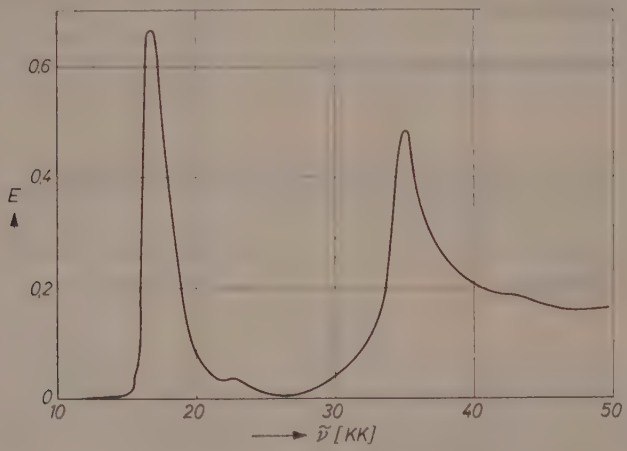


Abb. 2. Thioninspektrum in 10^{-2} normaler Schwefelsäure

mehrfach gereinigtem Thionin $\varepsilon = 71\,200$ gemessen. Das deutet darauf hin, daß das verwendete Produkt durch nichtabsorbierende Stoffe verunreinigt ist. Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß diese Verunreinigungen in der vorliegenden geringen Konzentration stören. Für die nachfolgenden Messungen wurde die Konzentration der Lösung aus der gemessenen Extinktion unter der Annahme $\varepsilon = 70\,000$ l/Molcm bestimmt.

Die zur Messung verwendeten Lösungen wurden alle durch Verdünnen einer Thionin-Stammlösung hergestellt, welche im dunkeln aufbewahrt wurde. Um den Sauerstoff zu entfernen, wurde die Lösung vor der Messung einige Stunden lang mit Stickstoff durchspült, der bei 180° C über fein verteiltes Kupfer geleitet wurde, um allen Sauerstoff

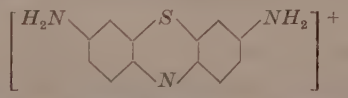
[4] L. F. EPSTEIN, F. KARUSH und E. RABINOWITCH, J. opt. Soc. America **31** (1941) 77.

aus ihm zu beseitigen. Die Fe^{++}- und Fe^{+++}-Ionen wurden in Form von $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ bzw. $Fe_2(SO_4)_3$ (Merck pa) zugegeben. Das $FeSO_4$ wurde jeweils erst kurz vor der Messung gelöst. Die so erhaltenen Lösungen konnten etwa $^1/_2$ Std lang in der durch Deckel oder Schliffstopfen verschlossenen Küvette gehalten werden, ohne störende Mengen von Luftsauerstoff aufzunehmen. Es zeigte sich jedoch, daß die $FeSO_4$-Lösung von vornherein etwas Fe^{III} enthält. Die Menge dieser Verunreinigung wurde durch eine Messung der Extinktion der Eisenlösung bei einer Wellenlänge, bei welcher der Absorptionskoeffizient des $Fe(SO_4)_3$ wesentlich größer als der des $FeSO_4$ ist, bestimmt. Es ergab sich, daß ein Mol $FeSO_4$ $3 \cdot 10^{-4}$ Mol Fe^{III} enthält. Diese Verunreinigung ist jeweils bei der Angabe der Eisen(III)-Konzentration berücksichtigt.

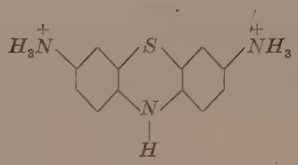
Die Temperatur betrug bei den Messungen etwa 22 °C. Da keine besonderen Vorkehrungen zur Temperierung der Küvette getroffen waren, traten Schwankungen bis ± 2 °C auf. Es ergab sich aber kein Hinweis darauf, daß sich diese Schwankungen in den Meßreihen bemerkbar machen.

Ergebnisse

Die ersten Versuche sollten die Natur des Ausbleichproduktes sicherstellen. In 10^{-2} normaler schwefelsaurer Lösung, in der alle Messungen durchgeführt wurden, liegt nach Epstein, Karush und Rabinowitch[4] Thionin als einwertiges Kation vor:



Bei Reduktion geht es unter Aufnahme zweier Elektronen in die Leukoform über. Aus der pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials ergibt sich, daß in dem betreffenden Aziditätsbereich außerdem drei Protonen angelagert werden, und der Leukofarbstoff somit folgende Struktur hat:



Die bivalente Reduktion von Thionin verläuft über ein Semithioninradikal, das allerdings nur in stark saurer Lösung stabil ist, während

es sonst praktisch völlig zu Thionin und Leukothionin disproportioniert wird[5]. Jedoch wäre es — was auch RABINOWITCH in Betracht gezogen hat — bei raschem Verlauf der Ausbleichreaktion nicht ausgeschlossen, daß die Photoreaktion nur zu Semithionin statt zum stabilen Leukothionin führt.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, wurde untersucht, ob bei Bestrahlung einer Fe^{++}-haltigen Thioninlösung neue Banden im Absorptionsspektrum auftreten. Dabei zeigte sich, daß zugleich mit dem Verschwinden der Thioninbanden eine neue Bande mit einem Maximum bei 40 kK erscheint. An dieser Stelle liegt nach Angaben von EPSTEIN, KARUSH und RABINOWITCH[4] die Absorptionsbande des Leukothionins. Ein Vergleich der gemessenen Stärke der Absorption mit der von den Verfassern angegebenen führt zu dem Schluß daß beim Ausbleichen des Thionins durch Fe^{++} in schwach saurer Lösung im wesentlichen die Leukoform entsteht. Abb. 3 zeigt das Spektrum in dem betreffenden Spektralgebiet einmal bei Dunkelheit sowie bei intensiver Bestrahlung, durch welche die Lösung fast völlig ausgebleicht ist. Aufgetragen ist ΔE, die Differenz zwischen den Extinktionen einer $1{,}88 \cdot 10^{-5}$ molaren Thioninlösung in 10^{-2} norm. Schwefelsäure, welche 10^{-2} Mol $FeSO_4$ enthält und einer gleichen Lösung ohne Farbstoff. Bei dieser Messung war die Schichtdicke der Lösung nur 1 cm, weil das $FeSO_4$ in diesem Gebiet schon merklich absorbiert.

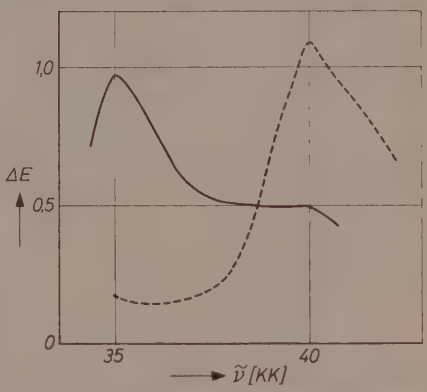


Abb. 3. UV-Spektrum einer Thionin-Fe^{++}-Lösung bei Dunkelheit: —; bei Bestrahlung mit Licht von 17,33 und 18,31 kK: - - - - - ($c_0 = 1{,}88 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; $c' = 10^{-2}$ Mol/l; $c_0'' = 0$)

Die untersuchte Reaktion kann also durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\text{Thionin} + 2\,Fe^{++} \overset{+h\nu}{\rightleftharpoons} \text{Leukothionin} + 2\,Fe^{+++}.$$

[5] L. MICHAELIS, S. GRANICK und M. P. SCHUBERT, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 204.

Im weiteren seien die Konzentrationen von Thionin, Fe^{++} und Fe^{+++} mit c, c' und c'' bezeichnet. Die Konzentration des Leukofarbstoffes ist nach obiger Gleichung gleich der verschwundenen Thioninkonzentration $c_0 - c$, wobei c_0 die Thioninkonzentration der unbelichteten Lösung ist. Ferner wird die vereinfachende Annahme gemacht, daß auch bei Belichtung die Konzentrationen der Reaktionspartner im ganzen Reaktionsgefäß einheitlich sind.

Die Aufstellung einer Differentialgleichung für den zeitlichen Verlauf der Reaktionen wird durch folgende qualitative Beobachtungen erleichtert: Die Geschwindigkeit des Ausbleichens wächst mit der Intensität des absorbierten Lichtes. Außerdem nimmt sie mit der Fe^{++}-Konzentration bis zu einem Grenzwert zu, während Zugabe von Fe^{+++} das Ausbleichen hemmt. Die thermische Rückreaktion (Dunkelreaktion) wird durch Fe^{++} begünstigt und ist bei höherer Fe^{+++}-Konzentration der Konzentration des ausgebleichten Farbstoffes proportional.

Diese Ergebnisse lassen den folgenden einfachen Ansatz für die Kinetik plausibel erscheinen:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{-c' I}{h + h' c' + h'' c''} + k(c_0 - c)\, c'' \tag{1}$$

I ist die im Liter absorbierte Lichtintensität. Da die Extinktion für das Anregungslicht, in dessen Richtung die Schichtdicke nur 1 cm beträgt, klein ist ($E < 0{,}33$), ist I in guter Näherung proportional der Thioninkonzentration c und der eingestrahlten Lichtintensität I_0 also $I = a\, c\, I_0$. Der Proportionalitätsfaktor a hat die Größe $7{,}56 \cdot 10^7$ cm²/Mol, wenn I in Einstein/sec · l und I_0 in Einstein/sec · cm² angegeben wird[6].

Bei Bildung von einem Leukothioninmolekül entstehen zwei Fe^{+++}-Ionen. Es ist also $c'' = c_0'' + 2\,(c_0 - c)$, wobei c_0'' die Fe^{+++}-Konzentration zu Beginn der Ausbleichsreaktion ist. Die Konzentration des Fe^{++} kann während der Reaktion als konstant angenommen werden, weil sie wesentlich größer ist, als die umgesetzten Farbstoffmengen.

[6] Die absorbierte Lichtintensität I wurde aus der gemessenen Extinktion $E_{(\tilde{\nu})}$ und der auf die Küvette treffenden Bestrahlungsstärke $I_{0(\tilde{\nu})}$ nach der Gleichung $I = I_{0\,(18{,}31)}\,(1 - 10^{-E\,(18{,}31)}) + I_{0\,(17{,}33)}\,(1 - 10^{-E(17{,}33)})$ berechnet. Da das Intensitätsverhältnis der beiden Hg-Linien bekannt ist, genügt es die Gesamtbestrahlungsintensität $I_0 = I_{0\,(18{,}31)} + I_{0\,(17{,}33)}$ zu kennen. Diese wurde durch ein Selenphotoelement gemessen, welches vorher mit Hilfe eines UV-Standard-Strahlers nach Rössler [Annalen der Physik **10**/3 (1952)] geeicht worden war.

Damit läßt sich Gl. (1) schreiben:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{-acc' I_0}{h + h'c' + h''[c_0'' + 2(c_0 - c)]} + k(c_0 - c)[c_0'' + 2(c_0 - c)]. \quad (1a)$$

Im photostationären Zustand (gekennzeichnet durch den Index s) gilt wegen $\left(\frac{dc}{dt}\right)_s = 0$:

$$\frac{ac_s c' I_0}{(c_0 - c)[c_0'' + 2(c_0 - c_s)]} = k[h + h'c' + h''(c_0'' + 2c_0)] - 2kh''c_s \quad (2)$$

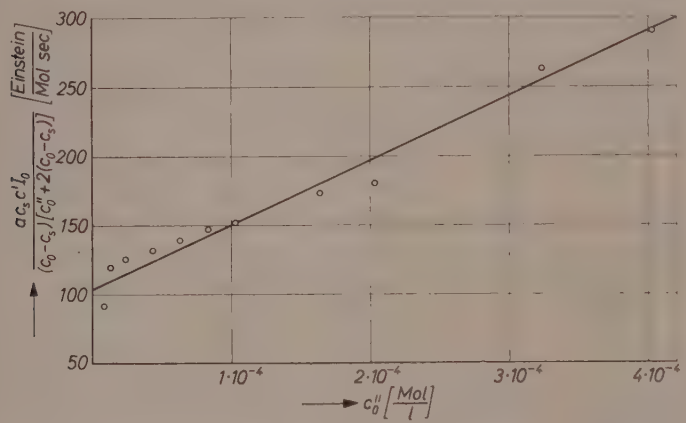


Abb. 4. Zur Bestimmung von kh'' ($c_0 = 4{,}7 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; $c' = 10^{-2}$ Mol/l; $I_0 = 5{,}9 \cdot 10^{-8}$ Einstein/sec. cm²)

Bei Vernachlässigung von $2kh''c_s$ ist die linke Seite von Gl. (2) eine lineare Funktion der Fe^{++}- und Fe^{+++}-Konzentrationen c' und c_0''. Zur Bestimmung von kh'' wurde bei konstantem c' und I_0 die Gleichgewichtskonzentration c_s bei verschiedenen Fe^{+++}-Konzentrationen c_0'' gemessen und die linke Seite der Gl. (2) als Funktion von c_0'' aufgetragen (Abb. 4).

Im Rahmen der Meßgenauigkeit liegen die Punkte auf einer Geraden. Aus ihrer Steigung ergibt sich: $kh'' = 4{,}8 \cdot 10^5$ Einstein l/Mol² sec. (Setzt man diesen Wert in Gl. (2) ein, so sieht man, daß der Fehler durch die Vernachlässigung der Größe $2kh''c_s$ kleiner als 1% ist und damit unterhalb der Meßgenauigkeit liegt.)

Um die Größe kh' zu bestimmen, wurde die Konzentration c' verändert (Abb. 5). Hierbei war wieder I_0 konstant gehalten. (Die geringe Veränderung von c_0'' durch das mit dem Fe^{++} eingeschleppte Fe^{+++}

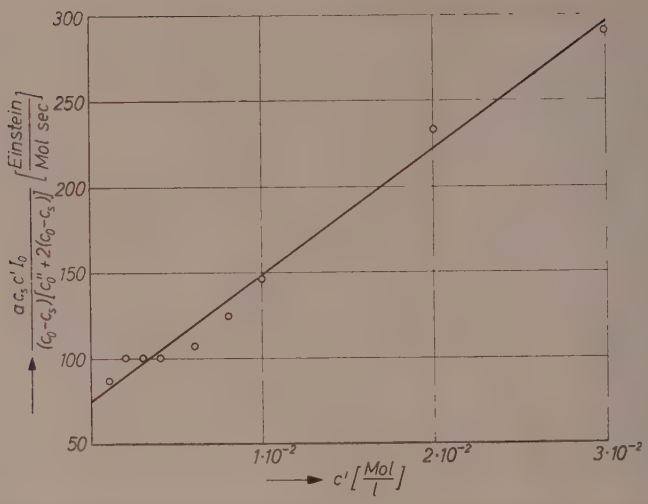


Abb. 5. Zur Bestimmung von kh' ($c_0 = 4{,}7 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; $I_0 = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ Einstein/sec cm²)

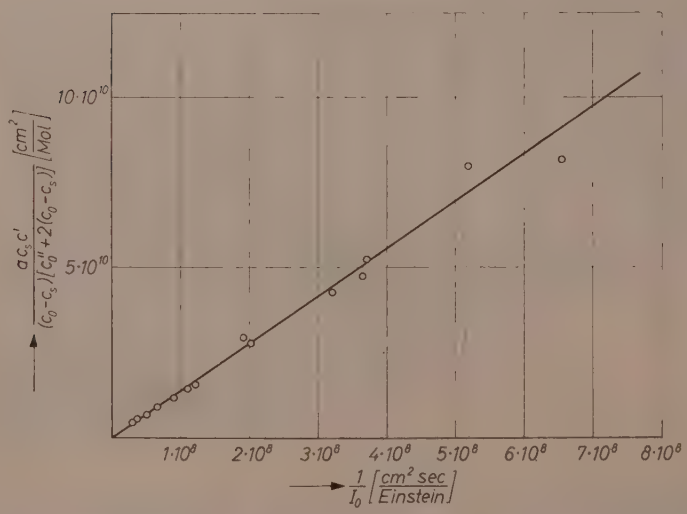


Abb. 6. Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Bestrahlungsintensität ($c_0 = 4{,}7 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; $c' = 10^{-2}$ Mol/l; $c_0'' = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l)

wurde bei der Auswertung berücksichtigt.) Auch hier liegen die Punkte auf einer Geraden. Ihre Steigung beträgt $kh' = 7{,}0 \cdot 10^3$ Einstein l/Mol² sec. Außerdem erhält man aus dem Ordinatenabschnitt in Abb. 5 den Wert $kh = 66{,}4$ Einstein/Mol sec.

Eine weitere Möglichkeit zur Prüfung von Gl. (2) bietet sich darin, die Farbstoffkonzentration c_s bei verschiedenen Bestrahlungsstärken I_0 und konstantem c' und c_0'' zu messen. Der Ausdruck $\frac{a c_s c'}{(c_0 - c_s)\,[c_0'' + 2\,(c_0 - c_s)]}$ muß gegen $\frac{1}{I_0}$ aufgetragen eine Gerade durch den Nullpunkt ergeben. (Das Glied $2\,kh''c_s$ kann wieder als klein vernachlässigt werden.) Wie Abb. 6 zeigt, wird die geforderte Abhängigkeit gut bestätigt. Die Gerade hat die Steigung 140 cm²/l. Setzt man die in den vorangegangenen Messungen erhaltenen Konstanten kh, kh' und kh'' in Gl. (2) ein, so sollte diese Steigung 149 cm²/l betragen. Die Diskrepanz liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit.

Damit sind alle die Größen bestimmt, die sich durch Messungen im photostationären Zustand ermitteln lassen: kh, kh' und kh''. Die Geschwindigkeitskonstante der Dunkelreaktion k, die in diesen Produkten auftritt, kann man am einfachsten aus dem zeitlichen Verlauf der Farbstoffkonzentration nach Abschalten des Anregungslichtes bestimmen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß auch das zur Absorptionsmessung verwendete Licht der Glühlampe zum Ausbleichen beitragen kann. Bezeichnet man die Intensität dieses Meßlichtes mit I_0', so gilt:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{-\,acc'\,I_0'}{h + h'c' + h''\,[c_0'' + 2\,(c_0 - c)]} + k\,(c_0 - c)\,[c_0'' + 2\,(c_0 - c)]. \qquad (3)$$

Die Intensität des Meßlichtes ist im Vergleich zum Anregungslicht sehr schwach. Sein Einfluß wird deshalb nur dann merklich sein, wenn der Extinktionskoeffizient der Lösung groß ist, also am Ende der Reaktion. Man kann daher, ohne einen großen Fehler zu machen, den ersten Summanden der rechten Seite von Gl. (3) als konstant betrachten und für ihn den Wert einsetzen, den er am Ende der Reaktion annimmt:

$$\frac{acc'\,I_0'}{h + h'c' + h''\,[c_0'' + 2\,(c_0 + c_\infty)]} = k\,(c_0 - c_\infty)\,[c_0'' + 2\,(c_0 - c_\infty)].$$

Damit lautet Gl. (3):

$$\frac{dc}{dt} = k\,\{(c_0 - c)\,c_0'' - 2\,(c_0 - c) - (c_0 - c_\infty)\,[c_0'' + 2\,(c_0 - c_\infty)]\}\,. \qquad (3a)$$

Die Integration führt auf:

$$\ln \frac{c - c_\infty}{2(c - c_\infty) - 4(c_0 - c_\infty) - c_0''} = -\{4(c_0 - c_\infty) + c_0''\}\, kt + \text{konst.} \qquad (4)$$

Die linke Seite von Gl. (4) soll hiernach eine lineare Funktion der Zeit sein. Zur Prüfung ist in Abb. 7 $\lg \frac{c - c_\infty}{2(c - c_\infty) - 4(c_0 - c_\infty) - c_0''}$ gegen die Zeit aufgetragen. Der geforderte lineare Zusammenhang wird bestätigt. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich: $k = 1{,}37 \cdot 10^3$ l/Mol sec. Meßreihen mit anderen Anfangskonzentrationen von Thionin, Fe^{++} und Fe^{+++} ergaben innerhalb der Fehlergrenzen $\pm$ 0,05 den gleichen Wert.

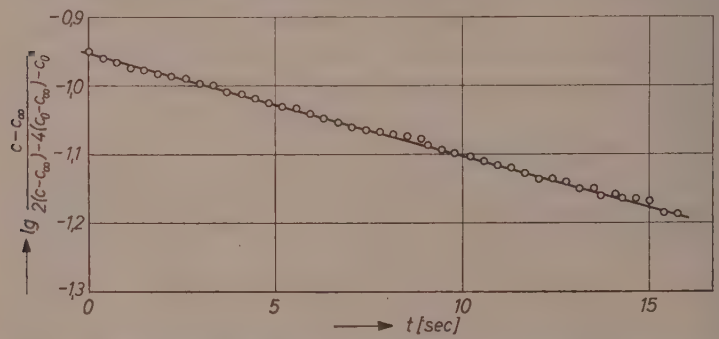


Abb. 7. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion ($c_0 = 4{,}7 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; $c' = 10^{-2}$ Mol/l; $c_0'' = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l)

Die Messung der Ausbleichreaktion ermöglicht eine weitere Prüfung der Gl. (1a). Zur Durchführung der Integration entwickelt man Gl. (1a) in eine Reihe nach $2h''(c_0 - c)$:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{-acc' I_0}{h + h'c' + h''c_0''}\left\{1 - \frac{2h''(c_0 - c)}{h + h'c' + h''c_0''}\right\} + k(c_0 - c)[c_0'' + (c_0 - c)]. \qquad (1b)$$

Höhere Glieder können als klein vernachlässigt werden, weil $\frac{2h''(c_0 - c)}{h + h'c'} \approx 7 \cdot 10^{-3} \ll 1$ ist. Die rechte Seite von (1b) ist eine Funktion 2ten Grades in c, die man nach Einführung des stationären Endwertes der Thioninkonzentration c_s schreiben kann als:

$$\frac{dc}{dt} = A(c - c_s) + B(c^2 - c_s^2) \qquad (1c)$$

mit den Abkürzungen:

$$A = \frac{ac' I_0 2h''c_0}{(h + h'c' + h''c'')^2} - \frac{ac' I_0}{h + h'c' + h''c_0''} - kc_0'' - 4kc_0$$

$$B = 2k - \frac{ac' I_0 2h''}{(h + h'c' + h''c_0'' - c)^2}$$

Das Integral dieser Differentialgleichung führt zu:

$$\ln \frac{c - c_s}{A + 2\,Bc_s + B\,(c - c_s)} = (A + 2\,Bc_s)t + \text{konst.} \qquad (5)$$

Mißt man den zeitlichen Verlauf von c, so läßt sich die linke Seite berechnen. Man erhält wieder eine lineare Funktion von t. Abb. 8, in der $\lg \frac{c - c_s}{A + 2\,Bc_s + B\,(c - c_s)}$ als Funktion der Zeit aufgetragen ist, bestätigt diesen Zusammenhang. Die Gerade hat die Steigung 0,19 $\sec^{-1}$. Nach

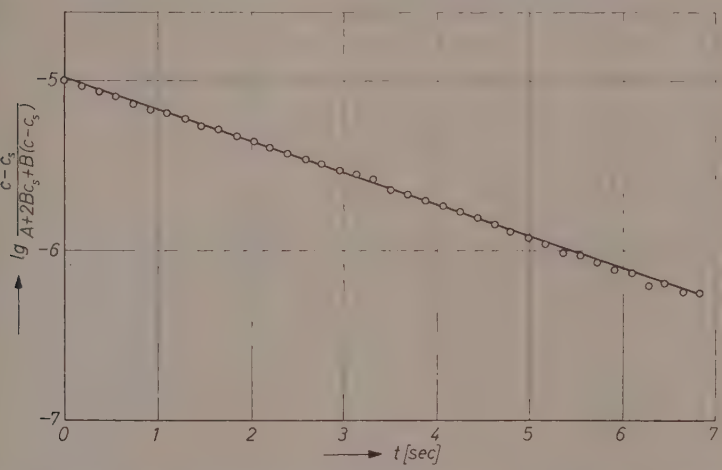


Abb. 8. Messung der Photoreaktion zur Prüfung von Gl. (1) ($c_0 = 4{,}7 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; $c' = 10^{-2}$ Mol/l; $c_0'' = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; $I_0 = 4{,}2 \cdot 10^{-8}$ Einstein/sec. cm²)

den vorangegangenen Messungen sollte sie 0,15 $\sec^{-1}$ sein. Auch diese Unstimmigkeit ist durch Ungenauigkeit der Messungen zu erklären.

Faßt man die Ergebnisse zusammen, so ergeben sich bei dem pH-Wert 2 und einer Temperatur von 22 ± 2 °C folgende Werte für die Konstanten von Gl. (1):

$$\begin{aligned} k &= 1{,}37 \cdot 10^3 \text{ l/Mol sec} \\ h &= 0{,}047 \quad \text{Einstein/l} \\ h' &= 5{,}0 \quad \text{Einstein/Mol} \\ h'' &= 340 \quad \text{Einstein/Mol} \end{aligned}$$

Der negative Koeffizient von I ist die Quantenausbeute der Ausbleichreaktion. Für den Grenzfall unendlich hoher Fe^{++}- und verschwindender Fe^{+++}-Konzentration beträgt ihr Wert 0,2. Das heißt,

ein absorbiertes Lichtquant setzt maximal 0,2 Moleküle Thionin zu Leukothionin um. Die Halbwertskonzentration von Fe^{++} ist (bei $c'' = 0$): $9{,}4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

Deutung der Ergebnisse

Man nimmt heute allgemein an, daß Photoreaktionen in der Weise verlaufen, daß das Molekül durch Lichtabsorption zunächst in einen angeregten Singlettzustand versetzt wird. Von diesem fällt es in kurzer Zeit entweder in den Grundzustand zurück (wobei die Energie als Fluoreszenz ausgestrahlt werden kann), oder es geht in einen tiefer gelegenen (metastabilen) Triplettzustand über. Dieser Zustand hat eine wesentlich größere Lebensdauer, und daher gehen die meisten Photoreaktionen von diesem Zustand aus.

Das darf man sicher auch bei der hier untersuchten Reaktion annehmen. Die Lebensdauer des ersten angeregten Singlettzustandes ist beim Thioninmolekül außerordentlich kurz. Sie liegt in der Größenordnung 10^{-10} sec[7]. Die Ursache dafür ist wohl darin zu sehen, daß das Schwefelatom im Molekülgerüst mit seiner hohen Ordnungszahl den spontanen Übergang zwischen Singlett- und Triplettzustand erleichtert. Dagegen beträgt die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen eines Thioninmoleküls mit einem Fe^{++}-Ion bei der Fe^{++}-Konzentration 10^{-2} Mol/l etwa $3 \cdot 10^{-7}$ sec[9]. Deshalb kommt es vom Singlettzustand aus zu keiner wesentlichen Reaktion mit dem Eisen, sondern ein Teil der Moleküle geht in den Triplettzustand über, der andere fällt unter Aussendung einer roten Fluoreszenz oder strahlungslos in den Grund-

---

[7] Man erhält sie aus der Quantenausbeute der Fluoreszenz, die zu 5% gemessen wurde (M. Hauser, T. H. Stuttgart, Diplomarbeit) nach der Formel:

$$\frac{1}{\tau} \approx 2{,}88 \cdot 10^{-9} \frac{n^2 \bar{v}^2{}_{\max}}{\eta} \int_0^\infty \varepsilon(\bar{v}) \delta\bar{v} \text{ sec}^{-1}.$$

[8] Th. Förster „Fluoreszenz organischer Verbindungen" Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1950.

[9] Diese Zeit ergibt sich aus der Debyeschen Theorie für die Geschwindigkeit einer diffusionsbestimmten Reaktion: $A + B \xrightarrow{k} AB$[10] wonach $k = 4\pi R_0 N'(D_A + D_B) \frac{x}{e^x - 1}$ mit $x = Z_A \cdot Z_B e^2{}_0/\varepsilon kT R_0$; wenn man für den Reaktionsabstand R_0 6 Å und für die Diffusionskoeffizienten des Thionin und Fe^{++} $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ einsetzt.

[10] P. Debye, Trans. electrochem. Soc. 82 (1942) 265.

zustand zurück. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Übergänge sind k_1 und k_0.

$$\begin{array}{ccccc} T + h\nu & \rightarrow & T^* & \xrightarrow{k_1} & T^{**} . \\ & & \downarrow k_0 & & \\ & & T & & \end{array}$$

Daß eine Desaktivierung des Singlettzustandes stattfindet, zeigt sich, außer an dem Auftreten der Fluoreszenzstrahlung, daran, daß die Quantenausbeute der Ausbleichreaktion auch im Maximalfall kleiner als 0,5 ist.

Die eigentliche Reaktion geht vom Triplettzustand aus. Da die p_H-Abhängigkeit der Reaktion nicht untersucht wurde, kann im folgenden Schema zwischen den durch Protonenanlagerung auseinander hervorgehenden Formen von Semithionin und Leukothionin nicht unterschieden werden. Durch Reaktion mit dem Fe^{++} entsteht Semithionin S und dreiwertiges Eisen. Da das Semithionin nicht als Reaktionsprodukt nachweisbar ist, reagiert es offenbar rasch weiter zum Leukothionin. Das könnte durch Oxydation eines weiteren Fe^{+++}-Ions geschehen, aber nach Rabinowitch wird das Semithionin durch Fe^{++} nicht reduziert, weil das Redox-Potential des Eisens $\varepsilon_0^{-Fe^{+++}\,Fe^{++}}$ 0,77 V beträgt, während $\varepsilon_0^{-Semi/Leuko}$ im vorliegenden p_H-Bereich nur 0,5 V ist. Der Reaktionsschritt vom Semithionin zum Leukothionin muß daher eine Disproportionierung sein.

$$\begin{array}{ccccccc} & & T^{**} + Fe^{++} & \xrightarrow{k_2} & S + Fe^{+++} & \xrightarrow{rasch} & {}^1/_2\, L + {}^1/_2\, T + Fe^{+++} . \\ k_0' \rightarrow & \swarrow & & \searrow & & \xleftarrow[k_0'']{+\,Fe^{+++}} & \\ T & & & T + Fe^{+++} & & & \end{array}$$

Zu dieser Reduktion tritt als Konkurrenzreaktion die spontane Desaktivierung des Triplettzustandes auf, ihre Geschwindigkeit ist mit k_0' bezeichnet. Da ferner die Quantenausbeute mit wachsender Fe^{+++}-Konzentration abnimmt, muß als weitere Konkurrenzreaktion eine Desaktivierung des Triplettzustandes durch Fe^{+++}-Ionen stattfinden mit der Geschwindigkeitskonstanten k_0''. Als Grund für die starke desaktivierende Wirkung des Fe^{+++} ist wohl der Paramagnetismus dieses Ions anzusehen. Durch das von ihm erzeugte inhomogene Magnetfeld wird die Auswahlregel, die den strahlungslosen Übergang

vom Triplett- in den Singlettgrundzustand verbietet, durchbrochen[11]. Daß nicht schon die Desaktivierung des Singlettzustandes durch Fe^{+++} beeinflußt wird, zeigten Versuche, nach denen die Fluoreszenz des Thionins durch Zugabe von Fe^{+++} nicht verringert wird. Der Grund dafür ist wohl wieder die kurze Lebensdauer des Singlettzustandes.

Für die Rückreaktion sind zwei Wege denkbar: Entweder reagiert das im Gleichgewicht mit Leukothionin und Thionin befindliche Semithionin mit Fe^{+++} zu Thionin. Dann müßte die Geschwindigkeit dieser Reaktion proportional $c'' \sqrt{c - (c_0 - c)}$ sein. Das aber widerspricht den Ergebnissen. Die andere Möglichkeit ist die, daß sich aus Leukothionin und Fe^{+++} Semithionin bildet, das sich anschließend disproportioniert. Dieses Schema ergibt die beobachtete Proportionalität zu $(c_0 - c)$.

$$L + Fe^{+++} \rightarrow S + Fe^{++}$$

$$S \rightarrow {}^1/_2\, L + {}^1/_2\, T\,.$$

Das führt zu folgenden Einzelreaktionen und Reaktionsumsätzen: Die Konzentrationen der im Singlett- bzw. Triplettzustand befindlichen Moleküle sind hierbei mit c^* und c^{**} bezeichnet.

1) $T + h\nu$	$\rightarrow T^*$	I
2) T^*	$\rightarrow T^{**}$	$k_1 c^*$
3) T^*	$\rightarrow T$	$k_0 c^*$
4) $T^{**} + Fe^{++}$	$\rightarrow S + Fe^{+++}$	$k_2 c^{**} c'$
5) T^{**}	$\rightarrow T$	$k_0' c^{**}$
6) $T^{**} + Fe^{+++}$	$\rightarrow T + Fe^{+++}$	$k_0'' c^{**} c''$
7) $2\,S$	$\rightleftharpoons T + L$	rasch nach rechts
8) $L + Fe^{+++}$	$S + Fe^{++}$	$k_3 [c_0 - c] c''$.

Unter der Annahme stationärer Konzentrationen c^* und c^{**} ergibt sich daraus:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{1}{2} k_2 c^{**} c' + \frac{1}{2} k_3 c'' (c_0 - c)$$

$$= \frac{-k_1 k_2 c' I}{2 (k_0 + k_1)(k_0' + k_2 c' + k_0'' c'')} + \frac{1}{2} k_3 c'' (c_0 - c)\,.$$

[11] Dieser Effekt ist unter anderem von F. M. Huennekens und M. Calvin beobachtet worden. J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 4031.

Das stimmt mit Gl. (1) überein, wobei den dort auftretenden Konstanten folgende Bedeutung zukommt:

$$h = \frac{2\,k_0'\,[k_0 + k_1]}{k_1\,k_2} = 0{,}047 \text{ Einstein/l}$$

$$h' = \frac{2\,k_2\,[k_0 + k_1]}{k_1\,k_2} = 5{,}0 \quad \text{Einstein/Mol}$$

$$h'' = \frac{2\,k_0''\,[k_0 + k_1]}{k_1\,k_2} = 340 \quad \text{Einstein/Mol}$$

$$k = \frac{1}{2}\,k_3 = 1{,}37 \quad \text{l/Mol sec.}$$

Im einzelnen ergeben sich daraus die Werte:

$$\frac{k_0'}{k_2} = 9{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{Mol/l};\ \frac{k_0}{k_1} = 1{,}5;\ \frac{k_0''}{k_2} = 68;\ k_3 = 2{,}75 \cdot 10^3\ \text{l/Mol sec.}$$

Das Verhältnis $\frac{k_0}{k_1} = 1{,}5$ bedeutet, daß nur $40\,^0/_0$ aller angeregten Moleküle in den Triplettzustand gelangen, die anderen fallen vom Singlettzustand aus in den Grundzustand zurück.

Herrn Prof. Dr. Th. Förster möchte ich für viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen herzlich danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung der Mittel zum Bau des schnell registrierenden Spektrometers und zur Durchführung der Arbeit.

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Stuttgart

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 68–82 (1959)

Physikalisch-chemische Untersuchungen an Alkanolaminen

Von

K. Schwabe

Versuche von W. Graichen und D. Spiethoff

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 24. 11. 58)

Die pH- bzw. pwH-Werte von äquimolaren Mischungen der 5 Alkanolamine mit ihren Hydrochloriden in Wasser sowie die Puffereigenschaften dieser Lösungen werden bestimmt, die Dissoziationskonstanten, Dissoziationswärmen und ΔG°- sowie ΔS°-Werte werden berechnet. Außerdem werden die Dipolmomente, Leitfähigkeiten und Oberflächenspannungen der 5 Alkanolamine gemessen.

Einleitung

Elektrometrische Aziditätsmessungen werden in zunehmendem Maße auch in nichtwäßrigen Lösungen und in Lösungsmittelgemischen mit Wasser durchgeführt. Die daraus resultierenden konventionellen pH-Werte lassen sich nur als relatives Aziditätsmaß im gleichen Medium verwenden, wenn in diesem Medium Lösungen bekannten pH-Wertes als Pufferlösungen zur Verfügung stehen[1]. Daher interessieren Puffersubstanzen, die sich sowohl in wäßrigen wie nichtwäßrigen Medien verwenden lassen. Dafür kommen naturgemäß in erster Linie solche organische Säuren und Basen in Betracht, die selbst und deren Salze in den betreffenden Medien löslich sind. Uns standen eine Reihe von Alkanolaminen zur Verfügung, deren Puffereigen-

[1] Vgl. K. Schwabe, Chem. Ing. Techn. im Druck, sowie über „Aziditätsmaße", Sitzungsberichte der Sächs. Akademie der Wiss. im Druck.

schaften wir zunächst in wäßriger Lösung untersucht haben. Von den Aminen[2]

1-Aminopropanol-3	*A*
N-Methyldiäthanolamin	*B*
Triisopropanolamin	*C*
Äthanolisopropanolamin	*D*
Triäthanolamin	*E*

lagen mindestens bezüglich der ersten 4 auch wenig Angaben über andere physikalisch-chemische Eigenschaften, wie Dissoziationskonstante, Dipolmoment, Oberflächenspannung und spezifische Leitfähigkeit vor. Wir haben daher auch diese Größen mit bestimmt. Als Pufferlösungen wurden äquimolekulare Gemische aus dem betreffenden Alkanolamin und seinem Hydrochlorid in Wasser (z. B. eine Lösung, die 0,01 Mol l^{-1} *A* und 0,01 Mol l^{-1} *AHCl* enthielt) verwendet.

I. Puffereigenschaften

a) Meßtechnik

Zur Bestimmung der *pH*-Werte, des Dissoziationsgrades α und der daraus resultierenden Größen im Temperaturbereich 25° bis 60°C wurden folgende Ketten verwendet:

Kette I ohne Überführung:

$$Ag/AgCl(s),\ Cl'(a_{Cl}),\ H\cdot(a_H)/H_2(Pt)$$

Kette II[3]:

$$Hg/Hg_2Cl_2(s),\ KCl(ges)//H\cdot(a_H = a_a)//\text{Glas}//H\cdot(a_H = a_i)/$$
$$/KCl(ges),\ Hg_2Cl_2(s)/Hg$$

Kette III:

$$Hg/Hg_2Cl_2(s),\ KCl(ges)//H\cdot(a_H)/H_2(Pt)\,.$$

Die Wasserstoffionenaktivitäten (a_H) wurden durch die betreffenden Pufferlösungen aus den Alkanolaminen und ihren Hydrochloriden

---

[2] Für die freundliche Überlassung der Alkanolamine *A*–*D* sind wir den Chemischen Werken Hüls zu großem Dank verpflichtet. Im Text dieses Aufsatzes werden als Abkürzung für die betreffenden Alkanolamine die Buchstaben *A*–*E* verwendet.

[3] Die in dieser Kette verwendeten Glaselektroden waren aus einem *Li*-haltigen Spezialglas hergestellt, vgl. K. Schwabe, Chem. Techn. 9 (1957) 594–596.

erzeugt. Obwohl die $Hg|Hg_2Cl_2(s)$-Elektrode im allgemeinen eine reversiblere Potentialeinstellung zeigt als die $Ag|AgCl(s)$-Elektrode[4], mußte für die Kette I, wo das Alkanolamin unmittelbar mit dem Salz der Elektrode zweiter Art in Berührung stand, doch der Silberelektrode den Vorzug gegeben werden, weil das Hg_2Cl_2 mit den Aminoalkoholen zu Quecksilberamino-Verbindungen reagiert.

Die Kette I wurde zur Ermittlung der pwH-Werte [$pwH = -\log (f_H \cdot f_{Cl'} \cdot c_H)$] benutzt, die natürlich nicht mit den konventionellen pH-Werten, die mit Hilfe der Kette II ermittelt wurden, identisch zu sein brauchen[4]. Die Bestimmung des konventionellen pH-Wertes geht bekanntlich immer auf den Vergleich mit einer Pufferlösung bekannten pH-Wertes zurück[5]. Dabei muß der Vergleich mit derselben Kette und bei der gleichen Temperatur durchgeführt werden; wir haben als Standardpufferlösungen die vom amerikanischen Bureau of Standards[6] angegebenen Puffergemische verwendet und ihren pH-Wert mit der Kette III kontrolliert. Für die Berechnung der konventionellen pH-Werte aus Kette III ist die Kenntnis des Potentials der gesättigten Calomelelektrode Voraussetzung. Wir haben diesen Wert aus Ketten ohne Überführung und aus der Differenz der chemischen Potentiale neu berechnet[7]. Dabei erhalten wir in dem ersten Fall $\varepsilon = +0{,}2410$ V, bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode, und im 2. Fall $\varepsilon = +0{,}2411$ V. Wir verwenden den Wert $\varepsilon = +0{,}2410$ V, der uns wesentlich besser gesichert zu sein scheint, als der von R. G. Bates[8] angegebene Wert von $+0{,}2440$ V. Bei Verwendung der Wasserstoffelektrode (Kette I und III) muß eine Druckkorrektur für den Partialdruck der Lösung sowie für den zum Durchleiten von Wasserstoff erforderlichen Überdruck vorgenommen werden; wir

[4] Vgl. z.B. K. Schwabe, Fortschritte der pH-Meßtechnik, Berlin 1958 und die dort angegebene Literatur; in org. Medien ist die Calomelelektrode manchmal sehr reversibel, z.B. K. Schwabe und S. Ziegenbalg, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 172–78 sowie K. Schwabe und W. Schwenke sowie K. Schwabe und R. Hertzsch, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. (im Druck).

[5] Vgl. z.B. K. Schwabe, Chem. Ing. Techn. I. II., **29** (1957) 656–60; ebenda **30** (1958) 228–235; ebenda III. Teil im Druck (1958).

[6] NBSt (USA), Letter circular 99, 10. 8. 1950.

[7] Vgl. Diplomarbeit W. Graichen, TH. Dresden, 1958.

[8] R. G. Bates, Electrometric pH-Determinations. New York 1954, 201. Über die von uns im Temperaturbereich 0 bis 50°C nach Messungen von Hills und Ives berechneten Werte vgl. K. Schwabe, Fortschritte der pH-Meßtechnik, Berlin 1958, S. 161.

haben uns dabei dem Vorgehen von HILLS und IVES[9] angeschlossen. Neben der Bestimmung der pH-Werte wurden mit diesen Ketten auch die Pufferkapazität und der Verdünnungseinfluß ermittelt.

b) Ergebnisse

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der pH-Messungen mit der Kette II für die Alkanolamine A—D bei verschiedenen Konzentrationen und 25 °C angegeben[10]. Man erkennt, daß der Verdünnungseinfluß praktisch nur in der verdünntesten Lösung ($c_g = 0{,}01$ Mol l^{-1}) und auch

Tabelle 1. *Verdünnungseinflüsse*

	$AHCl + A$	$BHCl + B$	$CHCl + C$	$DHCl + D$
$c_g = 0{,}01$ Mol l^{-1}				
50 ml P + 0 ml H_2O	9,93	8,54	7,87	8,83
50 ml P + 50 ml H_2O	9,88	8,53	7,85	8,83
50 ml P + 100 ml H_2O	9,79	8,51	7,85	8,81
$c_g = 0{,}05$ Mol l^{-1}				
50 ml P + 0 ml H_2O	10,00	8,60	7,93	8,91
50 ml P + 50 ml H_2O	10,00	8,60	7,93	8,94
50 ml P + 100 ml H_2O	10,00	8,61	7,93	8,93
$c_g = 0{,}10$ Mol l^{-1}				
50 ml P + 0 ml H_2O	10,01	8,61	7,93	8,91
50 ml P + 50 ml H_2O	10,01	8,61	7,93	8,94
50 ml P + 100 ml H_2O	10,01	8,62	7,93	8,91

P = Pufferlösung der Konzentration c_g.

da nur bei dem Alkanolamin A außerhalb der Fehlergrenzen liegt, die hier $\pm 0{,}02\ pH$ betragen dürften. Die Konzentration c_g gibt die Gesamtkonzentration $c_g = c_A + c_{AHCl}$ in Mol l^{-1} an, wobei hier immer $c_A = c_{AHCl}$ ist. Die verdünntesten Lösungen sind also 0,005 molar an Amin und Hydrochlorid. Der Verdünnungseinfluß $\Delta pH_{1/2}$ wird nach dem Vorschlag des deutschen Normenausschusses als die pH-Änderung definiert, die bei Verdünnung einer Pufferlösung mit dem gleichen Volumen reinem Lösungsmittel eintritt [$\Delta pH_{1/2}$

[9] J. chem. Soc. (London) **1951**, 300; wegen weiterer experimenteller Einzelheiten vgl. Dipl.-Arbeit W. GRAICHEN, TH Dresden, Institut f. Elektrochemie und physikalische Chemie, 1958.

[10] Entsprechende Werte von E finden sich bei G. SCHWARZENBACH und R. G. BATES, Helv. chim. Acta **37** (1954) 1437.

$\equiv pH(c_{g/2}) - pH(c_g)]$. $\Delta pH_{1/2}$ liegt also bei den Alkanolaminpuffern praktisch innerhalb der Fehlergrenzen, während er bei einigen Pufferlösungen des Bureau of Standards bis zu 0.2 pH betragen kann, z. B. ist in 0.05 m $KH_3(SO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$-Lösung $\Delta pH_{1/2} = 0.186$.

R. G. BATES[11] hat eine Methode zur angenäherten Berechnung von $\Delta pH_{1/2}$ angegeben, wobei er von der nicht exakt zutreffenden Annahme ausgeht, daß $\left(\frac{\partial pH}{\partial V}\right)_T$ (V = Volumen ~ Verdünnung) im Bereich c_g bis $c_{g/2}$ praktisch konstant ist. Als Mittelwert wird der Anstieg von pH mit V bei $c_g = \frac{3\,c_g}{4}$ angesehen. Die Übereinstimmung zwischen errechneten und gemessenen $\Delta pH_{1/2}$-Werten ist nicht gut. Tatsächlich läßt sich zeigen, daß der Verdünnungseinfluß stark von der Dissoziationskonstanten der Säure oder Base abhängt und bei kleinen Werten der Konstanten praktisch 0 ist: Für das Dissoziationsgleichgewicht

$$AH^+ \rightleftharpoons A^- + H^+$$

gilt, wenn man $f_A \approx 1$ und $f_H \approx f_{AH}$ (f = Aktivitätskoeffizienten) setzt:

$$K_{AH} = \frac{c_A \cdot c_H}{c_{AH}} \tag{1}$$

oder, wenn man äquimolekulare Mischungen von Base und Hydrochlorid verwendet und c_g einführt:

$$K_{AH} = \frac{c_H\,(c_{g/2} + c_H)}{c_{g/2} - c_H}\,. \tag{2}$$

Daraus erhält man für c_H:

$$c_H = -\frac{c_{g/2} + K_{AH}}{2} + \left[\frac{(c_{g/2} + K_{AH})^2}{4}\right] + c_{g/2} \cdot K_{AH} \tag{3}$$

und nach Reihenentwicklung

$$c_H = \frac{c_{g/2} \cdot K_{AH}}{c_{g/2} + K_{AH}}\,. \tag{4}$$

Bei Einführung des pH-Wertes anstelle von c_H und nochmaliger Reihenentwicklung erhält man schließlich:

$$pH = pK_{AH} + \frac{0{,}86\,K_{AH}}{c_g}\,, \tag{5}$$

oder

$$\Delta pH_{1/2} = \frac{0{,}86\,K_{AH}}{c_g}\,. \tag{6}$$

Da nun in unserem Fall, wie wir noch zeigen werden, K_{AH} für die 4 Amine in der Größenordnung von 10^{-8} liegt, ist in Übereinstimmung mit den Messungen in dem Konzentrationsbereich $c_g = 10^{-2}$ bis 10^{-1} Mol l^{-1} $\Delta pH_{1/2}$ kleiner als der

[11] Analyt. Chem. **26** (1954) 871.

Meßfehler. Allgemein wächst nach (6) der Verdünnungseinfluß mit der Dissoziationskonstanten und sinkt mit zunehmender Pufferkonzentration. Wenn natürlich die Dissoziationskonstante so klein ist, daß praktisch keine H^+ mehr abgespalten werden, wird die Verdünnung einfach eine Verschiebung in Richtung des pH-Wertes von reinem Wasser bewirken; dies dürfte sich bei dem Amin A und 0,01 molarer Lösung bemerkbar machen.

Neben dem Verdünnungseinfluß spielt für die Beurteilung eines Puffers auch die Konstanz seines pH-Wertes bei Zugabe von Säure oder Base, seine *Pufferkapazität*, eine wichtige Rolle. Nach dem Vorschlag des deutschen Normenausschusses wird sie durch den Pufferindex ausgedrückt, der die Anzahl Val Δn einer Säure oder Base angibt, die notwendig ist, um in 1 l Pufferlösung eine pH-Verschiebung um 1 hervorzurufen. Wenn also zu V_0 Liter Pufferlösung Δn Val Säure gesetzt wurden und die pH-Verschiebung ΔpH betrug, so ist

$$P_i = \frac{1}{V_0} \left| \frac{\Delta n}{\Delta pH} \right| .$$

Bei Vergrößerung des pH-Wertes erhält P_i den Index $_+$, bei Verringerung $_-$. In Tab. 2 sind die P_{i-}-Werte bei Zugabe von Salzsäure und die P_{i+}-Werte bei Zugabe von $LiOH$ für die 4 Puffer (A—D) bei verschiedenen Konzentrationen $c_g (c_A = c_{AHCl})$ angegeben. Sie liegen in derselben Größenordnung wie die für die Pufferlösungen des Bureau of Standards. Die Anzahl Val Säure oder Base, die man zu 1 Liter Pufferlösung setzen muß, um ihren pH-Wert um 1 zu verschieben, läßt sich auch näherungsweise berechnen[12], die dabei erhaltenen Werte:

c_g	$n = P_i$ (Val)
0,01	$4 \cdot 10^{-3}$
0,05	$2 \cdot 10^{-2}$
0,10	$4 \cdot 10^{-2}$

stimmen befriedigend mit den gemessenen Pufferindices überein.

Wie schon bemerkt, lassen sich mit Hilfe der Kette I die pwH-Werte der Pufferlösungen berechnen, dazu ist allerdings die Kenntnis der Standard-EMK dieser Kette nötig. Wir haben diesen Wert aus der EMK unserer $Ag/AgCl$-Elektrode gegen eine Calomelelektrode in n/10 HCl, also der Kette:

$$Ag/AgCl(s),\ HCl(c = 0{,}1),\ Hg_2Cl_2(s)/Hg \qquad \text{(IV)}$$

[12] Vgl. H. Freiser und R. Dessy, Analytica chim. Acta 7 (1952) 20 sowie K. Schwabe, Fortschritte der pH-Meßtechnik S. 22 und W. Graichen, Diplomarbeit TH Dresden, Institut f. Elektrochemie und physikalische Chemie, 1958.

Tabelle 2. *Pufferindices* P_{i+} *und* P_{i-} [Mol. l^{-1}]

Konz. der P. Lösung (c_g)	$AHCl + A$	$BHCl + B$	$CHCl + C$	$DHCl + D$
HCl-Zugabe:				
0,01	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
0,05	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}9 \cdot 10^{-2}$	$1{,}9 \cdot 10^{-2}$
0,10	$3 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
LiOH-Zugabe:				
0,01	$6 \cdot 10^{-3}$	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
0,05	$3{,}5 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
0,10	$5{,}3 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$

und dem von Hills und Ives (l. c.) angegebenen Wert für das Standardpotential der Calomelelektrode (0,26796 V) berechnet. Die Kette IV ergab einen Wert von 0,04540 ± 0.00001 V bei 25 °C, so daß für die Standard-EMK unserer Kette ein Wert von $E^\circ = -0{,}2225$ V bei 25 °C resultiert[13]. Entsprechend wurden auch die E°-Werte für höhere Temperaturen ermittelt. Der pwH-Wert errechnet sich dann aus der EMK der Kette (E) und der Konzentration der Cl' bzw. von $AHCl$ (c_{Cl}) nach

$$pwH = \frac{(E^\circ - E)\,F}{2{,}303\,RT} + \log c_{Cl'}. \tag{7}$$

In der Tab. 3 sind die pwH-Werte, die sich auf diese Weise für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen ergeben, zusammengestellt. Es zeigt sich zunächst, daß sich diese Werte bis zu 1 pH zum sauren Gebiet hin verschieben, wenn man die Temperatur von 25° auf 60° steigert. Ein Vergleich mit den konventionellen pH-Werten der Tab. 1 (bis 25 °C) ergibt, daß diese Werte voneinander abweichen, und zwar um so mehr, je höher die Konzentration c_g ist, allerdings sind die Messungen nicht bei gleichen c_g-Werten durchgeführt worden. Nun ist natürlich der konventionelle pH-Wert nicht gleich $-\log a_H$ also $pH \neq paH$. Aber auch der paH-Wert ist von dem pwH-Wert verschieden und zwar um so mehr, je höher die Ionenstärke ist. Dies ergibt sich ja aus der Definitionsgleichung der beiden Größen: $pwH = -\log f_{H^\cdot} \cdot f_{Cl'} \cdot c_{H^\cdot} = paH - \log f_{Cl'}$.

[13] Die sorgfältigsten Bestimmungen von ε^0 für die $Ag/AgCl$-Elektrode differieren um 0,2 mV, so daß die $Ag/AgCl$-Elektrode als Bezugselektrode für Präzisionsmessungen verworfen wurde [vgl. J. chem. Physics **25** (1956) 360]. Die Abweichung unseres Wertes von dem meist verwendeten Literaturwert (0,2224V) liegt innerhalb dieser Schwankungsbreite. Wegen des Vorzeichens für die Standard-EMK vgl. K. Schwabe, Fortschritte der pH-Meßtechnik, S. 10.

Tabelle 3. *Abhängigkeit der pwH-Werte von Temperatur und Ionenstärke der Pufferlösungen*

$I = c_{g/2} = c_{Cl'}$ (Mol/l)	Temperatur (°C)	$AHCl + A$	$BHCl + B$	$CHCl + C$	$DHCl + D$
0,01	25	10,06	8,62	7,95	8,91
	35	9,76	8,42	7,75	8,67
	45	9,48	8,23	7,55	8,45
	60	9,07	7,97	7,28	8,15
0,02	25	10,10	8,66	7,99	8,95
	35	9,80	8,46	7,79	8,71
	45	9,52	8,27	7,59	8,49
	60	9,12	8,02	7,33	8,19
0,03	25	10,13	8,69	8,02	8,99
	35	9,83	8,49	7,82	8,75
	45	9,55	8,30	7,62	8,52
	60	9,14	8,04	7,35	8,22
0,04	25	10,15	8,72	8,05	9,01
	35	9,86	8,52	7,84	8,77
	45	9,57	8,33	7,65	8,55
	60	9,18	8,07	7,39	8,25

Im Gültigkeitsbereich der DEBYE-HÜCKELschen Theorie folgt also $pwH = paH + 0{,}507\sqrt{J}$. In Übereinstimmung sind die konventionellen pH-Werte der Tab. 1 um so kleiner gegenüber den pwH-Werten, je höher die Ionenstärke ist; man kann also annehmen, daß die hier mit der Glaselektrode gemessenen pH-Werte weitgehend den paH-Werten entsprechen. Außerhalb des Gültigkeitsbereichs der DEBYE-HÜCKEL-Theorie werden sich die individuellen Ioneneigenschaften stark auswirken ($f_{\pm} \neq f_{Cl'}$!), infolgedessen werden die Abweichungen unter Umständen noch viel größer sein, quantitative Aussagen lassen sich aber nicht mehr machen. Es sei noch bemerkt, daß der Fehler in der Bestimmung des pwH-Wertes bei $\pm$ 0,006 lag.

II. Dissoziationskonstanten, Dissoziationswärmen usw.

Aus dem pwH-Wert läßt sich näherungsweise auch die Dissoziationskonstante für den Vorgang

$$AH^+ \rightleftharpoons A + H^\cdot$$

nach

$$pK_{AH} \approx pwH - 2\,A_d\sqrt{J} = pK' \qquad (8)$$

berechnen[14], wenn J die Ionenstärke und A_d die Konstante der DEBYE-HÜCKELschen Gleichung für den Aktivitätskoeffizienten ist. Zum wahren Wert von pK_{AH} gelangt man, indem pK' gegen die Ionenstärke J aufgetragen und auf $J = 0$ extrapoliert wird:

$$\lim_{J \to 0} pK' = pK_{AH}$$

(vgl. Abbildung). Nach diesem Verfahren wurden die pK_{AH}- bzw. K_{AH}-Werte für die 4 Alkanolamine und die Temperaturen 25°, 35°, 45° und 60°C berechnet.

Aus diesen Werten läßt sich nun auch die Gleichgewichtskonstante Basenkonstante) für das Amin

$$A + H_2O \rightleftharpoons AH^{\cdot} + OH'$$

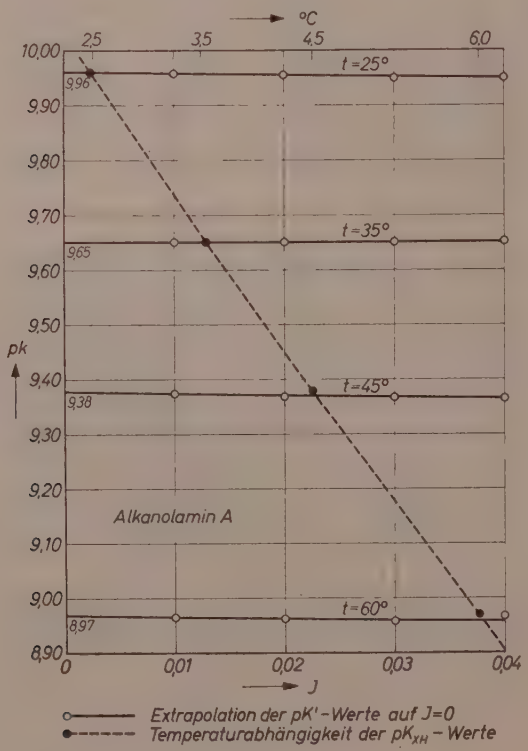


Abb. 1.

[14] Vgl. R. G. BATES, Helv. chim. Acta 37 (1954) 1437.

nach

$$K_A = \frac{K_w}{K_{XH}} \quad \text{mit} \quad K_w = a_H \cdot a_{OH'} \tag{9}$$

berechnen. Die Werte sind in der Tab. 4 zusammengestellt, zum Vergleich sind Werte für die Basenkonstante K_A mit angeführt, die durch direkte pH-Messungen mit der Kette I in den reinen Aminen näherungsweise nach

$$pK_A = 2\,pK_w - 2\,pH + \log c; \tag{10}$$

$pK_w = -\log K_w$, c = Konzentration des Amins, bestimmt wurden. Die Übereinstimmung der aus (9) und (10) erhaltenen Werte ist befriedigend.

Aus der Tab. 4 ergibt sich, daß das Amin C die schwächste und A die stärkste von den 4 Basen ist, andererseits hat (siehe Tab. 7) C das höchste und A das kleinste Dipolmoment.

Tabelle 4. *Temperaturabhängigkeit der pK_{XH}-Werte und der Dissoziationskonstanten*

Alkanolamin	t °C	pK_{XH}	K_{XH}	K_X	K_X aus Messung mit Kette IV
A	25	9,96	$1{,}09 \cdot 10^{-10}$	$1{,}17 \cdot 10^{-4}$	$(1{,}0 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-4}$
	35	9,65	$2{,}23 \cdot 10^{-10}$		
	45	9,38	$4{,}22 \cdot 10^{-10}$		
	60	8,97	$10{,}8 \cdot 10^{-10}$		
B	25	8,52	$3{,}06 \cdot 10^{-9}$	$0{,}42 \cdot 10^{-5}$	$(0{,}4 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-5}$
	35	8,31	$4{,}86 \cdot 10^{-9}$		
	45	8,13	$7{,}50 \cdot 10^{-9}$		
	60	7,87	$13{,}6 \cdot 10^{-9}$		
C	25	7,86	$1{,}40 \cdot 10^{-8}$	$0{,}91 \cdot 10^{-6}$	$(0{,}9 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-6}$
	35	7,65	$2{,}26 \cdot 10^{-8}$		
	45	7,34	$3{,}56 \cdot 10^{-8}$		
	60	7,18	$6{,}65 \cdot 10^{-8}$		
D	25	8,81	$1{,}57 \cdot 10^{-9}$	$0{,}81 \cdot 10^{-5}$	$(0{,}9 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-5}$
	35	8,57	$2{,}69 \cdot 10^{-9}$		
	45	8,35	$4{,}48 \cdot 10^{-9}$		
	60	8,05	$8{,}95 \cdot 10^{-9}$		

Aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten bzw. Basenkonstanten lassen sich mit Hilfe der van't Hoffschen Reaktionsisobare die Enthalpieänderungen (Wärmetönungen Wp) der betreffenden Reaktion berechnen und aus $\Delta G^0 = -RT \ln K$ die

Tabelle 5. *Wärmetönung Wp, Änderung der freien Standardenthalpie ΔG° und Änderung der Standardentropie für den Dissoziationsvorgang $XH^+ \rightleftharpoons X + H^+$*

Alkanolamin	$T^\circ K$	Wp [cal]	ΔG^0 [cal]	ΔS^0 [cal · Grad^{-1}]
A	298,16	14400	14000	3
B	298,16	9200	12000	− 8
C	298,16	8900	11000	− 6
D	298,16	9800	12000	− 7

Änderung der freien Standardenthalpie. Die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung

$$Wp = \Delta G^\circ + T \Delta S^\circ$$

liefert schließlich noch die Änderung der Standardentropie (Tab. 5).

Vor kurzem haben Bates und Schwarzenbach l. c. in ähnlicher Weise das Triäthanolamin als Puffersubstanz untersucht. In Tab. 6 sind ihre analogen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 6. *pK_{XH}-Werte des Triäthanolamins* (nach R. G. Bates und G. Schwarzenbach)

pK_{XH}	Temperatur [°C]
7,87	20
7,77	25
7,68	30

Sie stellten weiter fest, daß die Abhängigkeit der *paH*-Werte der Triäthanolaminpuffer von der Ionenstärke J durch die folgende Beziehung wiedergegeben werden kann:

$$paH = pK_{XH} + f(J). \tag{11}$$

Für $J = 0{,}01$ Mol/l ergibt sich danach in dem untersuchten Temperaturbereich die Beziehung

$$paH = pK_{XH} + 0{,}05. \tag{12}$$

Die gleiche Beziehung (12) gilt, wie sich mit Hilfe der *pwH*- und pK_{XH}-Werte (Tab. 3 und 4) leicht zeigen läßt, auch für die Alkanolamine *A* bis *D*.

III. Dipolmomente

a) Meßtechnik

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde ein Dipolmeter *DM* 01 von Slevogt verwendet. Die Temperatur in der Meßzelle konnte mittels eines hierfür angefertigten Thermostaten innerhalb der Grenzen $\Delta t = \pm 0{,}01\,^\circ$C konstant gehalten werden. Die *DK*-Messungen erfolgten im Temperaturbereich

25 bis 55° C. Die Brechungsexponenten wurden mit einem ABBÉ-Refraktometer ermittelt, das an die Umlaufpumpe eines Thermostaten (Temperaturkonstanz ± 0,01°) angeschlossen war. Als unpolares Lösungsmittel wurde das Dioxan verwendet, in dem die untersuchten Alkanolamine löslich waren. Die Reinigung des Lösungsmittels wurde nach den Angaben von STROHMEYER und DÜTZEL[15] durchgeführt.

b) Berechnungsmethoden

Methode 1

Eine vereinfachte Methode zur Berechnung von Dipolmomenten, die zu exakten Werten führt, stammt von CZEKALLA[16]. Grundlage dafür sind die Gleichungen von CLAUSIUS-MOSOTTI und DEBYE sowie die Behandlung der Dielektrizitätskonstanten ε, des Quadrats von Brechungsindex n und Dichte ϱ der Mischung als lineare Funktionen des Molenbruchs γ_B des gelösten zu untersuchenden Stoffes. CZEKALLA gelangt zu der Beziehung:

$$\mu^2 = \frac{27\,KT}{4\,\pi\,N_L} \cdot \frac{M_A}{\varrho_A\,(\varepsilon_A + 2)^2} \cdot (a_\varepsilon - a_n)\,. \tag{13}$$

Es bedeuten:

K = Boltzmannkonstante
T = abs. Temperatur
N_L = LOSCHMIDTsche Zahl
M_A = Molmasse des Lösungsmittels LM
ϱ_A = Dichte des LM
ε_A = Dielektrizitätskonstante des LM
a_ε = Neigung der Geraden ε/γ_B; $\varepsilon = a_\varepsilon\,(\gamma_B) + c_\varepsilon$
a_n = Neigung der Geraden n/γ_B; $n = a_n\,(\gamma_B) + c_n$
γ_B = Molenbruch des gelösten Stoffes.

Bei bekannten Lösungsmitteleigenschaften ist demnach zur Berechnung von μ nur die experimentelle Ermittlung von a_n und a_ε nötig.

Methode 2

Aus der Temperaturfunktion der DK läßt sich unmittelbar die Orientierungspolarisation erhalten. Die Molpolarisation des Gelösten für eine konstante Temperatur wird auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Extrapolationsergebnisse werden gegen $^1/T$ aufgetragen, und aus dem Anstieg $tg\,\beta$ der resultierenden Geraden wird μ berechnet:

$$\mu = 0{,}0127 \cdot \sqrt{tg\,\beta} \quad \text{DEBYE.} \tag{14}$$

Als Fehlergrenzen errechneten sich für Methode 1 ± 0,020, für Methode 2 ± 0,050.

---

[15] W. STROHMEYER und K. NÜTZEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 538.

[16] J. CZEKALLA, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 145.

Methode 3

Mit Hilfe der Gleichung von Onsager:

$$\mu^2 = \frac{9\,KT}{2\,\pi\,N} \cdot \frac{(\varepsilon - n^2)\,(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon\,(n^2 + 2)^2}$$

(N = Anzahl der Moleküle pro ml) ist es möglich, aus der DK und dem Brechungsindex der reinen, unverdünnten Flüssigkeiten Dipolmomente zu bestimmen. Für viele, nicht assoziierte Moleküle ist die Übereinstimmung mit den in verdünnten Lösungen erhaltenen Werten recht gut. Größere Differenzen treten bei assoziierten Molekülen auf.

c) Ergebnisse

In Tab. 7 sind die aus den Messungen von ε und nach den verschiedenen Methoden errechneten Dipolmomente zusammengestellt. Außerdem ist in Spalte 5 der nach A. Eucken[17] aus den Atomrefraktionen und Bindungsinkrementen errechnete Wert mit aufgeführt. Die

Tabelle 7. *Dipolmomente der Alkanolamine*

Alkanolamin	Methode 1	Methode 2	Gl. von Onsager	aus Atomrefr. u. Bdg.-Inkr.
A	2,61 *D*	2,67 *D*	3,34 *D*	2,57 *D*
B	2,86 *D*	2,83 *D*	3,76 *D*	2,91 *D*
C	3,49 *D*	3,45 *D*	–	3,49 *D*
D	2,82 *D*	2,87 *D*	3,47 *D*	2,86 *D*
E	3,46 *D*	3,40 *D*	4,72 *D*	3,44 *D*

nach Methode 1 und 2 ermittelten Werte stimmen damit innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die nach beiden Ermittlungsverfahren erhaltenen Werte weichen auch untereinander nur um den oben angegebenen Fehlerbetrag ab. Der von J. N. Pearce und J. Berhenke[18] ermittelte Wert für das Triäthanolamin (3,57 *D*) stimmt ebenfalls befriedigend mit den von uns gefundenen Werten überein. Für die Aminoalkohole *A*—*D* haben wir in der Literatur keine Werte gefunden. Dagegen liegen die aus der Formel von Onsager mit Hilfe der DK der reinen Alkohole errechneten Werte durchweg beträchtlich höher (*C* wurde nicht nach dieser Formel bestimmt, weil es bei Zimmertemperatur fest ist). Daraus muß geschlossen werden, daß die Moleküle in den reinen Flüssigkeiten assoziiert vorliegen. Da außerdem im allgemeinen das Dipolmoment bei Zusammenlagerung zu Quadrupolen

[17] A. Eucken, Grundriß der physik. Chemie, 5. Aufl. 1942, S. 508.

[18] Proc. Jowa Acad. Sci. **41** (1934) 141.

abnimmt, bei Kettenassoziation dagegen ansteigt, ist es sehr wahrscheinlich, daß die Moleküle der Alkanolamine zu Ketten assoziiert sind.

IV. Leitfähigkeiten

a) Meßtechnik

Die Widerstandsmessung erfolgte mit Hilfe einer *RFT*-Meßbrücke. Die Leitfähigkeitszelle wurde in einem Thermostaten untergebracht. Außerdem wurden Messungen mit Hilfe der von P. W. M. Jacobs[19] angegebenen Apparatur durchgeführt. Allerdings erwiesen sich die spezifischen Widerstände der Alkanolamine für dieses Meßverfahren als zu niedrig. Durch Anwendung einer Meßzelle mit großem Abstand zwischen den Elektroden und kapillarem Querschnitt konnte aber auch dieses Meßverfahren angewendet werden[20].

b) Meßergebnisse

In Tab. 8 sind die nach beiden Meßmethoden erhaltenen Werte für die spezifische Leitfähigkeit bei 25 °C zusammengestellt. Die mit der *RFT*-Meßbrücke erhaltenen Werte müssen dabei als zuverlässiger

Tabelle 8. *Spezifische Leitfähigkeiten der Alkanolamine bei 25° C*

Substanz	*RFT*-Meßbrücke (Ω^{-1} cm^{-1})	Moßverstärker (P. W. M. Jacobs) (Ω^{-1} cm^{-1})
A	$6{,}92 \cdot 10^{-5}$	–
B	$1{,}48 \cdot 10^{-6}$	$3{,}24 \cdot 10^{-6}$
D	$5{,}77 \cdot 10^{-7}$	$5{,}75 \cdot 10^{-7}$
E	$6{,}05 \cdot 10^{-7}$	$6{,}30 \cdot 10^{-7}$

angesehen werden. Die spezifische Leitfähigkeiten der untersuchten Substanzen sind demnach von der gleichen Größenordnung wie die der aliphatischen Alkohole.

V. Oberflächenspannungen

a) Meßtechnik

Die Oberflächenspannungen der flüssigen reinen Alkanolamine wurden bei 25° und 45 °C durch Messung der Steighöhe in Kapillaren bestimmt. Es wurden 2 Kapillaren verwendet, die in einem Luftthermostaten untergebracht waren. Zur Ablesung der Höhendifferenz

[19] J. sci. Instruments, Vol. **30** (1953) 204–207.

[20] Diplomarbeit D. Spiethoff, TH Dresden, 1958.

der Menisken diente ein Kathetometer, das die Erkennung eines Höhenunterschiedes von 0,001 cm noch gestattete. Als Eichflüssigkeit wurde Wasser ($\sigma = 72{,}8$ dyn/cm bei 20 °C) verwendet.

b) Meßergebnisse

Tab. 9 enthält die Oberflächenspannungen σ_{25} und σ_{45} bei 25° und 45 °C, sowie die molare Oberflächenspannung $\sigma_M = \sigma \cdot V^{2/3}$ bei 25 °C und den Eötvösschen Faktor $k_\sigma = -\frac{\partial \sigma_M}{\partial T}$.

Aus der Größe der k_σ-Werte kann man in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Dipolmessung auf eine Assoziation schließen. Allerdings muß auf Grund der nach Onsager errechneten μ-Werte

Tabelle 9. *Oberflächenspannungen σ_{25} und σ_{45} bei 25° C und 45° C; molare Oberflächenspannungen σ_M bei 25° C; Eötvösscher Faktor K_σ*

Alkanolamin	σ_{25} [dyn cm^{-1}]	σ_{45} [dyn cm^{-1}]	σ_M (25 °C) [erg]	k_σ [erg Grad^{-1}]
A	44,7	43,2	802	1,00
B	39,8	38,4	941	1,28
D	40,7	38,9	959	1,67
E	47,2	45,6	1232	1,65

Tabelle 10. *Parachorwerte der Alkanolamine*

Substanz	$P_{ch} = V \cdot \sigma^{1/4}$	P_{ch} berechnet aus Atomparachorwerten und Bindungsinkrementen
Alk. *A*	196,5	200,8
Alk. *B*	288,5	298,8
Alk. *D*	288,2	298,8
Alk. *E*	349,3	357,8

auch beim Alkanolamin *A* auf Assoziation geschlossen werden, während die Eötvöskonstante dafür keine Anzeichen bietet. Die aus den Oberflächenspannungen erhältlichen Parachorwerte $P = \frac{M}{\varrho} \sigma^{1/4}$ stimmen recht gut mit den mit Hilfe der Atomparachorwerte und Bindungsinkremente errechneten Werten überein, wie Tab. 10 zeigt.

Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 83–94 (1959)

Redoxvorgänge an Elektroden in Gegenwart von Chromsäure

Von

HEINZ GERISCHER und MARIO KÄPPEL

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. 12. 58)

Chromsäure wird an Metallelektroden zu Oxyd niederer Wertigkeit reduziert und bildet dabei Deckschichten von äußerst geringer Dicke. Es wird gezeigt, daß diese Deckschichten porenfrei sein müssen, obwohl an ihnen Redoxreaktionen ablaufen und auch Wasserstoff entwickelt werden kann. Die Deckschichten sind Halbleiter mit Eigenschaften, die durch das Elektrodenpotential sehr stark beeinflußt werden.

Chromsäure bzw. Chromate wirken bekanntlich bei vielen Metallen als starke Inhibitoren der Korrosion, obwohl die Chromsäure als starkes Oxydationsmittel, thermodynamisch betrachtet, in der Lage sein sollte, selbst eine kräftige Korrosion zu verursachen. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Schutzwirkung von oxydischen Deckschichten aus den Reduktionsprodukten der Chromsäure und den Oxydationsprodukten des Grundmetalls. Wie wir vor kurzem zeigen konnten[1], haben diese Deckschichten jedoch Halbleitereigenschaften, so daß sich an ihnen noch Redoxvorgänge abspielen können. Auch KOLTHOFF und SHAMS EL DIN[2] haben beobachtet, daß sich an einer Platin-Elektrode, die durch Reduktion von Chromat mit einer Chromoxyd-Deckschicht überzogen war, noch verschiedene Ionen kathodisch reduzieren lassen.

Wir haben bereits aus unseren früheren Resultaten über die kathodische Reduktion der Chromsäure[1] den Schluß gezogen, daß keine Ursache vorliegt, diese Phänomene auf die Existenz von Poren in der Deckschicht zurückzuführen. Unter dem Blickwinkel unserer

[1] H. GERISCHER und M. KÄPPEL, Z. physik. Chem. Neue Folge 8 (1956) 258; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61 (1957) 463.

[2] I. M. KOLTHOFF und A. M. SHAMS EL DIN, J. physic. Chem. 60 (1956) 1564.

heutigen Kenntnisse über die Halbleitereigenschaften von Oxyden der Übergangsmetalle bietet sich eine weit einfachere Erklärungsmöglichkeit für diese Reduktionsvorgänge in der Vorstellung, daß die Elektronen durch die geschlossene Deckschicht hindurchtreten können. Die Struktur und die physikalischen Eigenschaften dieser Deckschichten mit ihrer außerordentlichen Variabilität schon bei sehr geringen Veränderungen der chemischen Zusammensetzung bestimmen den Ablauf der Reduktionsvorgänge und machen die Kompliziertheit der Phänomene verständlich. Die im folgenden beschriebenen Resultate einiger Untersuchungen über den Ablauf von Redoxvorgängen in Gegenwart von Chromsäure sollen zeigen, daß die Annahme einer wesentlichen Mitwirkung von Poren zu Widersprüchen führt und man daher diese Vorstellung verlassen muß.

Experimentelles

Als Meßzelle diente die bereits früher beschriebene Umlaufapparatur[1] mit einem Platin-Netz als Gegenelektrode und zylindrischen Meßelektroden (eingebettete Drähte), deren geometrische Oberfläche im Mittel 0,1 cm^2 groß war. Gearbeitet wurde bei 20 °C und konstanter Tourenzahl des Rührers (700 U/min). Die Elektrodenpotentiale wurden gegen eine n-*Ag*/*AgCl*-Elektrode gemessen. Für die Vorbehandlung der Elektroden hat sich das mechanische Polieren mit Tonerde auf einer kleinen Polierscheibe am besten bewährt.

Wie wir schon früher ausgeführt haben[1] und auch von BREITER, FEIGL und KNORR[3] gezeigt worden ist, muß man sich bei der Untersuchung elektrochemischer Reaktionen in Gegenwart von Chromsäure infolge der in diesem System auftretenden Instabilitäten eines elektronisch geregelten Potentiostaten[4] bedienen. Wir haben die Untersuchungen, über die hier berichtet werden soll, deshalb mit einer potentiostatischen Meßanordnung durchgeführt. Das Prinzipschaltbild dieser Anordnung zeigt Abb. 1.

Wir haben mit dieser Anordnung stationäre und quasistationäre Stromspannungskurven aufgenommen, wobei quasistationär bedeuten soll, daß die Spannung kontinuierlich mit einer in der Polarographie gebräuchlichen Geschwindigkeit geändert wurde.

---

[3] M. BREITER, H. FEIGL und C. A. KNORR, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 1089.

[4] Vgl. H. GERISCHER und K. E. STAUBACH, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 789.

Im ersten Fall bestand der Spannungsgeber U_S aus einem Potentiometer, mit dem die gewünschten Elektrodenpotentiale eingestellt wurden. Als Strommeßgerät I diente ein Milli- oder Mikroamperemeter. Es wurde die Einstellung eines konstanten Endwertes abgewartet.

Für die quasistationäre Messung wurde ein Polarograph als Sollspannungsgeber und zugleich zur Registrierung des Stromes verwendet. Die kontinuierlich sich ändernde Ausgangsspannung des Polarographen (Type Polarocord der Fa. Metrohm) wurde als Sollspannungsgeber (an Stelle von U_S in Abb. 1) auf den Eingang des Potentiostaten

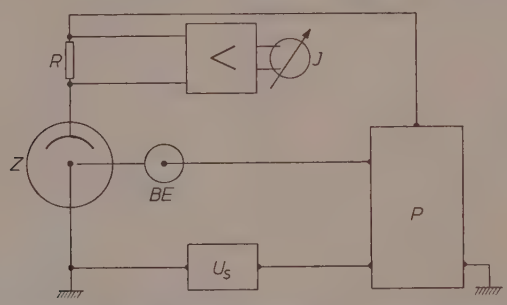


Abb. 1. Prinzipschaltbild der Meßanordnung: Z Elektrolytzelle; BE Bezugselektrode; P Potentiostat; U_S Sollspannungsgeber; I Strommeßgerät; R Widerstand

gegeben. Der Elektrolysestrom konnte gleichzeitig durch den Schreiber des Polarographen registriert werden, indem der Spannungsabfall an einem geeignet gewählten Widerstand im Stromkreis zwischen Potentiostat und Meßzelle durch den Polarographen aufgeschrieben wurde. In dieser Anordnung wird also der Teil U_S und I der Abb. 1 durch den Polarographen gegeben.

Von der üblichen polarographischen Arbeitsweise unterscheidet sich das hier angewandte Meßverfahren durch die Benutzung eines Potentiostaten als Stromquelle, womit ein großer Teil des Ohmschen Spannungsabfalls in der Meßzelle und die Polarisation der Gegenelektrode ausgeschaltet werden, die sonst eine Verfälschung der Stromspannungskurve durch die Verschiebung des Bezugspunktes für das Elektrodenpotential verursachen würden. Wir wollen die so gewonnenen Stromspannungskurven in folgendem als „potentiostatische Polarogramme“ bezeichnen.

A. Reduktion verschiedener Oxydationsmittel

Meßergebnisse

In der oben beschriebenen Weise wurden stationäre bzw. quasistationäre Stromspannungskurven für die Reduktion von Ce^{4+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} und MnO_4^- vorwiegend an Platin-Elektroden aufgenommen. In einigen Versuchen wurde auch Palladium und Kupfer als Elektrodenmaterial verwendet. Als Grundelektrolyt diente 1 m Schwefelsäure, der wir Chromsäure in wechselnden Mengen zusetzten. Zum Vergleich sind jeweils die Stromspannungskurven ohne Chromsäurezusatz und solche für die Reduktion der reinen Chromsäure in die Abbildungen mit aufgenommen worden. Abb. 2 zeigt die Resultate für die Reduktion von Ce^{4+}-Ionen an Platin, Abb. 3 und 4 das entsprechende für die Reduktion von Fe^{3+} und MnO_4^-. Sehr ähnlich waren die Ergebnisse bei der Reduktion von $[Fe(CN)_6]^{3+}$, weshalb wir auf die Wiedergabe dieser Kurven verzichten.

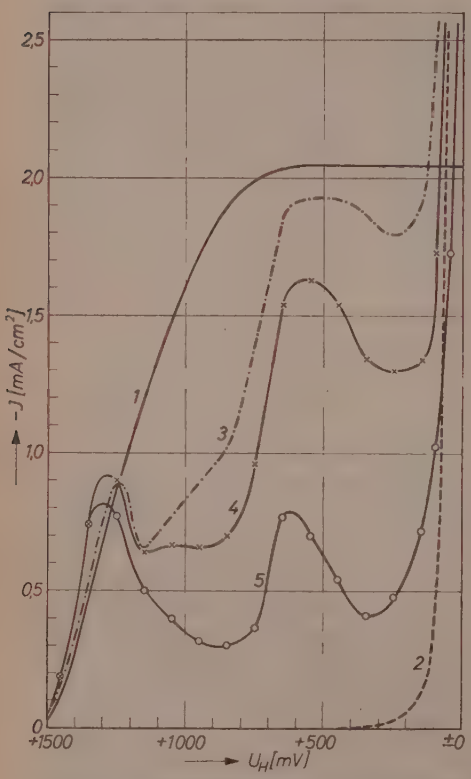


Abb. 2. Stationäre Strom-Spannungskurven für die Reduktion von Ce^{4+} an Pt. 1. 0,01 m Ce^{4+}, 1 m H_2SO_4; 2. 0,04 m CrO_3, 1 m H_2SO_4; 3. 0,01 m Ce^{4+}, 1 m H_2SO_4, 0,01 m CrO_3; 4. 0,01 m Ce^{4+}, 1 m H_2SO_4, 0,04 m CrO_3; 5. 0,01 m Ce^{4+}, 1 m H_2SO_4, 0,16 m CrO_3

Interessante Besonderheiten zeigten Stromspannungskurven in Gegenwart von Cu^{2+}-Ionen und Chromsäure, die in Abb. 5 und 6 wiedergegeben sind*. Hier geschieht

* Ähnliche Einflüsse auf die Reduktion der Chromsäure scheinen auch andere Schwermetall-Kationen zu haben, z. B. Ni^{2+}. Wir haben diese Effekte nicht genauer untersucht.

es, daß ein Stromfluß schon einsetzt, bevor die einzelnen Komponenten allein unter gleichen Bedingungen reduziert werden können. Die Potentiale, bei denen es, wenn das überhaupt eintrat, zur Abscheidung von metallischem Kupfer kam, sind in den Stromspannungskurven durch Pfeile gekennzeichnet.

Diskussion

Am Platin ist die Reduktion von Chromsäure trotz der Gegenwart von Schwefelsäure im Potentialbereich bis etwa $U_H = +250$ mV völlig gehemmt, wie man auf den Abb. 2 bis 4 erkennen kann. Die Reduktion der untersuchten Redox-Systeme beginnt normalerweise bei weit positiveren Potentialen. Man erkennt aus den Abb. 2 bis 4, daß die Reduktion von Ce^{4+}, Fe^{3+} und MnO_4^- durch die Gegenwart von Chromsäure zwar gehemmt wird, daß diese Hemmung jedoch sehr unterschiedliche Ausmaße hat. Die Reduktion von Ce^{4+} und MnO_4^- erreicht nahezu die Grenzgeschwindigkeit, die in reiner Schwefelsäure gemessen wurde, was unmöglich sein sollte, wenn die Reaktion nur in Poren der Deckschicht ablaufen könnte. Poren, die für das große MnO_4^--Anion durchlässig wären, müßten zudem auch die Reduktion von $HCrO_4^-$ zulassen, die ja am freien Metall sehr rasch erfolgt.

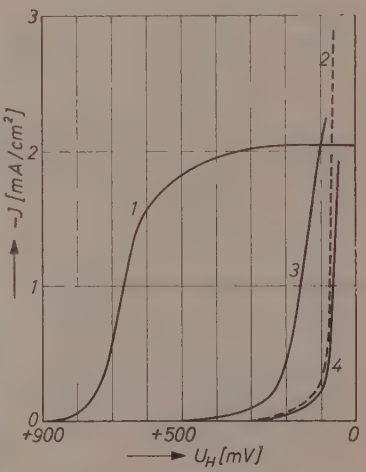


Abb. 3. Potentiostatische Polarogramme für die Reduktion von Fe^{3+} an *Pt*. 1. 0,01 m Fe^{3+}, 1 m H_2SO_4; 2. 0,04 m CrO_3, 1 m H_2SO_4; 3. 0,01 m Fe^{3+}, 1 m H_2SO_4 0,01 m ; CrO_3 4. 0,01 m Fe^{3+}, 1 m H_2SO_4, 0,16 m CrO_3

Eine Erhöhung der Chromsäure-Konzentration vergrößert die Hemmung der Redoxreaktion, jedoch auch hier mit großen Unterschieden für die verschiedenen Redoxsysteme. Die Stromspannungskurven für Ce^{4+} und MnO_4^- zeigen eine sehr markante Struktur mit 2 Maxima und 2 Minima, die etwa im gleichen Potentialbereich liegen. Das weist auf die Bildung bzw. Umwandlung bestimmter Deckschichten hin.

Wir haben früher gezeigt[1], daß sich die Struktur und der Oxydationszustand der Chromoxydschichten, die durch Reduktion von Chromsäure gebildet werden, mit dem Elektrodenpotential ändert und eine Analogie zwischen thermischem Abbau von CrO_3 und der sukzessiven elektrolytischen Reduktion von Chromsäure besteht. Die Ähnlichkeit der Struktur der Stromspannungskurven für die Reduktion zweier ganz verschiedener Oxydationsmittel ist ein weiterer Beweis

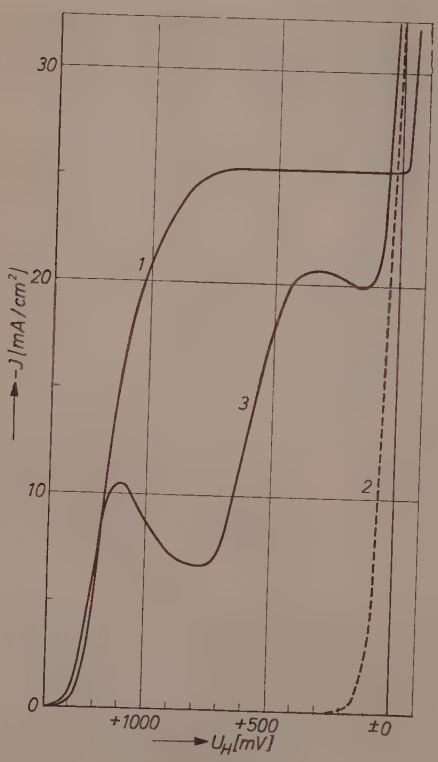


Abb. 4.

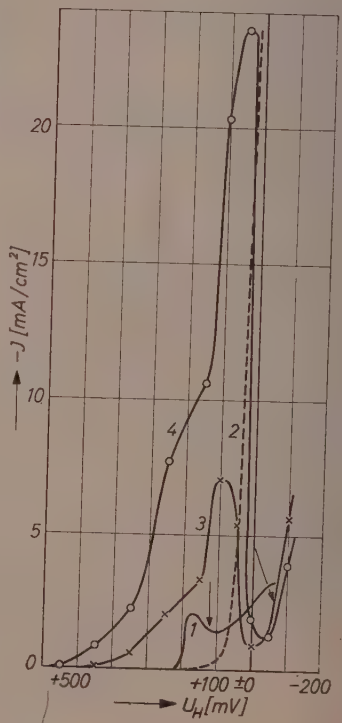


Abb. 5

Abb. 4. Potentiostatische Polarogramme für die Reduktion von MnO_4^- an *Pt*. 1. 0,01 m MnO_4^-, 1 m H_2SO_4; 2. 0,08 m CrO_3, 1 m H_2SO_4; 3. 0,01 m MnO_4^-, 1 m H_2SO_4, 0,01 m CrO_3

Abb. 5. Stationäre Strom-Spannungskurven für die Reduktion von Cu^{2+} an *Pt*. 1. 0,01 m Cu^{2+}, 1 m H_2SO_4; 2. 0,16 m CrO_3, 1 m H_2SO_4; 3. 0,01 m Cu^{2+}, 1 m H_2SO_4, 0,04 m CrO_3; 4. 0,01 m Cu^{2+}, 1 m H_2SO_4, 0,16 m CrO_3

für diese Vorstellung, nach der die Eigenschaften dieser Deckschichten maßgeblich für den Elektronendurchgang und Übergang zu einem Oxydationsmittel sein sollten.

Auf der anderen Seite werden die Verhältnisse noch dadurch kompliziert, daß andere Ionen in die Deckschicht eingebaut werden können, wie das Beispiel der Wirkung des Cu^{2+} beweist. In Gegenwart von Cu^{2+} setzt die Reduktion der Chromsäure schon bei weit positiveren Potentialen ein, als es sonst am Platin geschieht (vgl. Abb. 5). Dabei

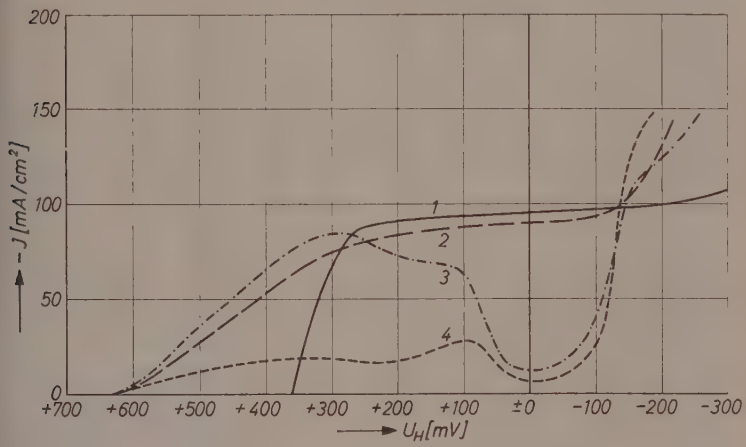


Abb. 6. Potentiostatische Polarogramme für die Reduktion von Chromsäure bzw. Cu^{2+}. 1. 0,1 m CrO_3, 1 m H_2SO_4 an Cu; 2. 0,1 m CrO_3, 1 m H_2SO_4 an Pd; 3. 0,01 m Cu^{2+}, 0,1 m CrO_3, 1 m H_2SO_4 an Pd 4. 0,01 m Cu^{2+}, 0,1 m CrO_3, 1 m H_2SO_4 an Pt

kann an dieser Stelle mit Sicherheit noch keine Reduktion von Cu^{2+}-Ionen erfolgen, erst der steile Anstieg bei +150 mV auf Abb. 5 zeigt die Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^{+} an. Vorher wird offenbar die Chromsäure-Reduktion durch Cu^{2+} katalysiert.

Interessant ist ferner der Befund, daß die Abscheidung von metallischem Kupfer durch die Chromsäure stark inhibiert wird. Bei großer Chromsäure-Konzentration (Kurve 4 in Abb. 5) konnte überhaupt keine Kupferabscheidung mehr beobachtet werden. Dieser Effekt wird offenbar durch die Erschwerung einer Keimbildung auf der Deckschicht hervorgerufen.

Wie kompliziert bei der Reduktion von Chromsäure das Zusammenwirken von Grundmetall und Elektrolytzusammensetzung ist, hat

Abb. 6 gezeigt. Alle diese Besonderheiten mit wechselnder Porengröße und Porenzahl in makroskopischem Sinne zu erklären, ist sicher

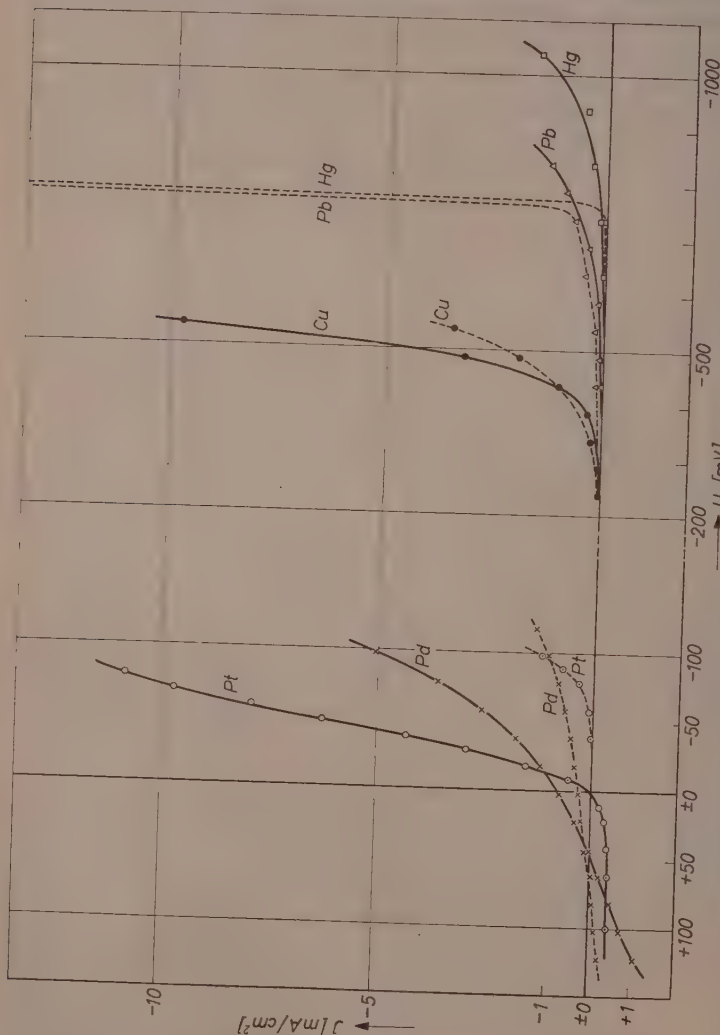


Abb. 7. Stationäre Strom-Spannungskurven für die H_2-Entwicklung an verschiedenen Metallen in 1 m H_2SO_4 —— und 1 m Chromsäure - - - - -

unmöglich. Die Vorstellung einer geschlossenen Deckschicht mit sehr variabler chemischer Zusammensetzung je nach ihrer Entstehungsbedingung gibt dagegen den einheitlichen Rahmen, in den sich alle

individuellen Besonderheiten des elektrochemischen Verhaltens der verschiedenen Metalle für die Chromsäurereduktion einordnen lassen, auch wenn wir noch weit davon entfernt sind, diese zahllosen Phänomene im einzelnen genau zu verstehen.

B. Elektrolytische Reduktion und Oxydation von Wasserstoff

Meßergebnisse

Wir haben auch die Wasserstoff-Entwicklung an verschiedenen Metall-Elektroden in reiner Chromsäure untersucht, weil hier Erfahrungen vorliegen, die am nachdrücklichsten für die Existenz von Poren zu sprechen scheinen[3]. Eine Gegenüberstellung der Stromspannungskurven in 1 m H_2SO_4 und in 1 m H_2CrO_4 gibt Abb. 7. Man erkennt, daß die Überspannung in Chromsäure zwar größer ist, aber die Reihenfolge und auch die Größenordnung der Überspannung in beiden Lösungen doch sehr ähnlich bleibt. An Blei und Quecksilber beobachtet man bei — 750 mV einen steilen Stromanstieg. An dieser Stelle setzt die Abscheidung von Schwarzchrom ein, so daß die Kurven dort nicht mehr vergleichbar sind.

Die Tafelsche Beziehung wird bei kleinen Stromdichten auch in Chromsäure erfüllt, wie man in Abb. 8 sieht.

Besonders interessant ist das Palladium in diesem Zusammenhang, das bekanntlich Wasserstoff in großen Mengen aufnimmt und an dem die Reduktion von H^+-Ionen und die Aufnahme von Wasserstoff durch das Metall bereits von

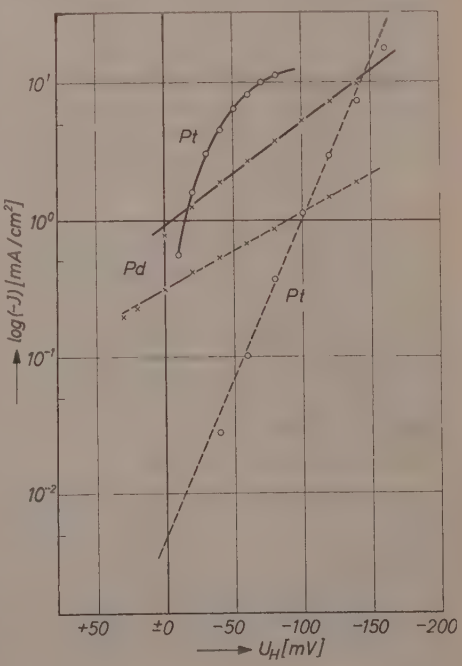


Abb. 8. Logarithmische Strom-Spannungskurven für die H_2-Entwicklung an Pt und Pd in 1 m H_2SO_4 — und 1 m Chromsäure - - - -

WEINER[5], sowie von BREITER, FEIGL und KNORR[3] untersucht worden ist. Aus unseren Messungen ergab sich, daß man dort auch den umgekehrten Vorgang, die anodische Oxydation von Wasserstoff, in reiner Chromsäure realisieren kann.

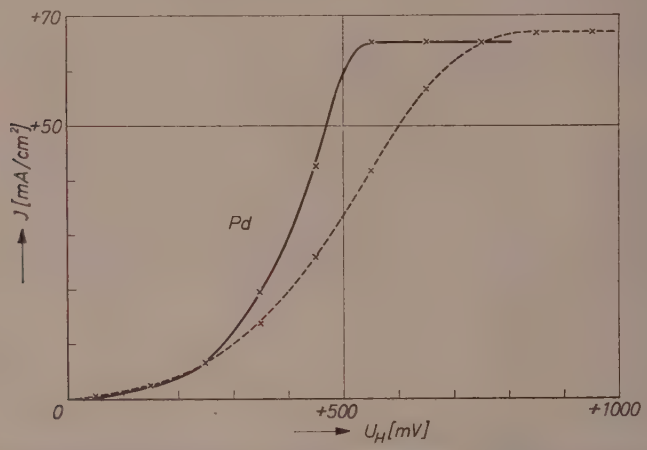


Abb. 9. Stationäre Strom-Spannungskurven für die anodische Oxydation von in *Pd* gelöstem *H* in 1 m H_2SO_4 —— und 1 m Chromsäure - - - - -

Abb. 9 zeigt Stromspannungskurven in H_2SO_4 und H_2CrO_4 für die anodische Oxydation von in Palladium bis zur Sättigung gelöstem Wasserstoff. Während an Platin die Oxydation von Wasserstoff in Gegenwart von H_2CrO_4 fast völlig unterbunden wird, erreicht der anodische Strom an Palladium in H_2CrO_4 praktisch den gleichen Grenzwert wie in H_2SO_4. Nur ist die dazu notwendige Überspannung um etwa 200 mV größer.

Diskussion

Die Tatsache, daß Chromsäure im Potentialbereich der H_2-Entwicklung nicht reduziert wird, zeigt, daß eine Deckschicht auf den Elektroden vorhanden ist. Trotzdem lassen sich H^+-Ionen entladen und es wird H_2 entwickelt. Daß die Überspannung dem Betrage nach in Chromsäure wenig verändert ist gegenüber Schwefelsäure als Elektrolyt, könnte als Argument dafür angesehen werden, daß sich

[5] E. WEINER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **42** (1936) 377 und 585.

die H_2-Entwicklung doch in Poren abspielt. Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte dann proportional zur Porenfläche abnehmen. Mit dieser Vorstellung stehen jedoch die Resultate nicht in Einklang. Die Porenfläche ergäbe sich für Platin zu 1/2000 der Gesamtfläche, für Palladium jedoch schon zu 1/5, bei Kupfer und Blei dagegen sind die Ströme in H_2CrO_4 bei gleichem Potential sogar teilweise größer als in H_2SO_4. Hinzu kommt, daß die Neigung der Tafelschen Geraden am Palladium in H_2CrO_4 eine andere ist als in H_2SO_4. Das deutet auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus, was bei Poren nicht zu erwarten wäre.

Am nachdrücklichsten gegen die Poren-Hypothese spricht wohl die Tatsache, daß die anodische Auflösung von im Palladium gelösten Wasserstoff durch die Deckschicht nur etwas stärker gehemmt ist, aber in ihrer Grenzgeschwindigkeit nicht geändert wird. Wäre die Ionisierung von Wasserstoffatomen nur in einzelnen Poren möglich, so müßte der Grenzstrom wesentlich kleiner werden. Da dies nicht beobachtet wird, muß praktisch die gesamte Oberfläche mitwirken, d.h. etwaige Poren müßten so dicht beieinander liegen, daß dieser makroskopische Begriff sinnlos wird. Das Gleiche besagt der Befund über die ebenso große oder sogar erhöhte Geschwindigkeit der Wasserstoff-Entwicklung an den Elektroden mit größerer Überspannung.

C. Zusammenfassende Diskussion

Man muß aus den hier beschriebenen Befunden 2 Folgerungen ziehen.

1. Die oxydbedeckte Elektrode wirkt insgesamt als Quelle von Elektronen für Redoxreaktionen.

2. Die Oxydschicht ist für die Wasserstoff-Atome bzw. Protonen durchlässig.

Die erste Folgerung bestätigt die Halbleitereigenschaften der Deckschichten. Die zweite Folgerung hat weitere Konsequenzen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung dieser Deckschichten. Die Vermutung wird nahegelegt, daß diese auch Hydroxyl-Ionen enthalten und daß der Durchgang von Wasserstoff-Atomen in dissoziierter Form als Proton + Elektron erfolgt. Man müßte diesen Deckschichten also einen Ionenaustauscher-Charakter zusprechen, wie das auch bei anderen Oxydschichten schon festgestellt wurde[6].

[6] Vergl. z. B. K. Huber, J. electrochem. Soc. **100** (1953) 376; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 675.

Daß auch nicht direkt an den Redoxreaktionen beteiligte Metallionen die Eigenschaften der Deckschichten beeinflussen können, haben wir am Beispiel des Cu^{2+} in den Stromspannungskurven für die Chromsäurereduktion gesehen. Das kann nur geschehen, wenn diese Ionen in die Deckschicht eingebaut werden. Diese Art von Einbau dürfte in Zusammenhang stehen mit dem Einfluß des Grundmetalls auf die Eigenschaften der Deckschichten. Es findet vermutlich eine Art von Mischoxyd-Bildung statt.

Die Sonderstellung der Protonen in der Deckschicht beruht auf ihrer großen Beweglichkeit und ist damit eine fundamentale Eigenschaft ihres Gitteraufbaus und ihrer chemischen Zusammensetzung. Der makroskopische Begriff einer Porosität verliert bei einer derartigen Schicht seinen Sinn. Man kann die beobachteten Befunde am besten deuten, wenn man dichte Deckschichten mit Halbleitercharakter und sehr variablen chemischen Eigenschaften annimmt.

Für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns und für apparative Unterstützung dieser Arbeit möchten wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft unseren besten Dank aussprechen.

Max-Planck-Institut für Metall-Forschung, Stuttgart

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 95—102 (1959)

Keimbildung in übersättigter Salzlösung bei der anodischen Passivierung von Cadmium, Zink und Blei

Von

W. Lorenz

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 10. 12. 58)

Durch anodische Impulsmessungen an Cadmium-, Zink- und Bleielektroden wird nachgewiesen, daß der anodische Elektrodenprozeß $Me \rightarrow Me^{z+} \cdot aq$ im allgemeinen auch nach Überschreiten des jeweiligen Metallsalz-Löslichkeitsproduktes weitergeht. Eine Salzdeckschicht bildet sich erst bei definierter Übersättigung, die als kritische Keimbildungsübersättigung gedeutet wird.

Die gegenwärtigen Ansichten über die Kinetik der anodischen Salzdeckschichtbildung an löslichen Metallen stützen sich im wesentlichen auf ältere Versuchsergebnisse. Wir haben daraufhin die anodische

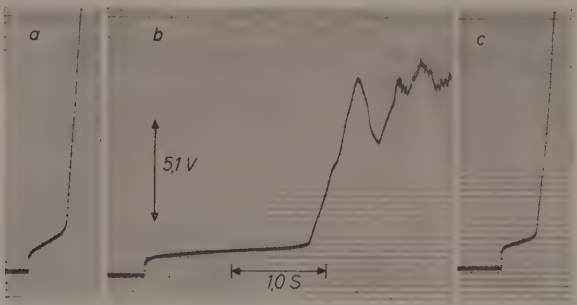


Abb. 1. Anodische Spannungs-Zeit-Oszillogramme bei konstantem Einschaltstrom. a) $Cd/0{,}5$ m H_2SO_4, $j = 3{,}6$ Acm^{-2}; b) $Cd/0{,}5$ m H_2SO_4, $j = 1{,}8$ Acm^{-2}; c) $Cd/2{,}6$ m $CdSO_4$, $j = 1{,}8$ Acm^{-2}

Passivierung von Cadmium, Zink und Blei in einigen wäßrigen Elektrolytlösungen erneut untersucht. Ferner wurden Versuche an Kupfer durchgeführt.

Wir benutzten dazu die galvanostatische Impulsmethode, und zwar im Impulszeitbereich 0,1 bis $\sim$ 100 s. Den Elektroden wurde ein Stromimpuls aufgeprägt und der gegen eine unpolarisierbare Elektrode gemessene Spannungs-Zeit-Verlauf oszillographisch registriert. Schlüsse

auf die Kinetik der Passivierung lassen sich in erster Linie aus der Abhängigkeit der anodischen Transitionszeit τ [Passivierungszeit[1]] von der Stromdichte j ziehen. Um Transitionszeiten genügend genau reproduzieren zu können, kommt es darauf an, jede Einzelmessung an einer frischen Oberfläche zu machen. In den folgenden Versuchen wurde die Erneuerung der Oberfläche im allgemeinen nach einem in [2] beschriebenen Verfahren vorgenommen; der erforderliche Zeitaufwand beträgt dabei nur Sekunden[3]. Abb. 1 zeigt einige typische Oszillogramme, aufgenommen am System *Cd*/Sulfatlösung[4].

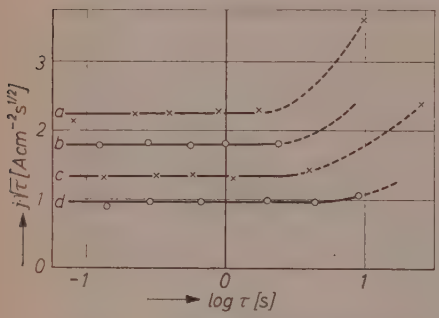


Abb. 2. Stromdichteabhängigkeit von $j \cdot \sqrt{\tau}$ · *Cd*/Sulfatlösung*

Kurve	Lösung
a	0,5 m H_2SO_4
b	1 m } $CdSO_4$
c	2 m } $CdSO_4$
d	3 m } $CdSO_4$

Ergebnisse

Die Stromdichteabhängigkeit der Passivierungszeit τ gehorchte im allgemeinen der Wurzelbeziehung

$$j \cdot \sqrt{\tau} = \text{const}. \qquad (1)$$

In Abb. 2 bis 4 ist dies an einigen Beispielen gezeigt. Das Gleiche gilt auch für eine Reihe weiterer Metall-Anion-Kombinationen, so daß das Passivierungszeitgesetz (1) durchaus als Normalfall angesehen werden darf.

Das Wurzelgesetz (1) weist darauf hin, daß die Passivierung durch einen Diffusionsvorgang

* In Abb. 2 bis 4 ist jeder eingetragene Punkt Mittelwert von 3 bis 10 Einzelmessungen. Der mittlere Fehler der Einzelmessung betrug in den meisten Fällen nicht mehr als 5%.

[1] Vgl. W. J. Müller, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle, Berlin 1933.

[2] W. Lorenz, Z. physik. Chem. Neue Folge **17** (1958) 136.

[3] Bei Untersuchungen an festen Elektroden ist die definierte Erneuerung der Elektrodenoberfläche erfahrungsgemäß im allgemeinen kritischer, als eine extreme Reinigung der Lösung. Bei Passivierungsversuchen kommt es z. B. auf einen deckschichtfreien Anfangszustand an. Luftsauerstoff hat bei den folgenden Messungen praktisch keinen Einfluß.

[4] An den hier untersuchten Systemen geht nach der Passivierung häufig die Metallauflösung ohne stärkere Gasentwicklung weiter, wie an einer Schlierenbildung in Lösung zu erkennen ist. Der Ausdruck „Passivierung" bezeichnet demnach im vorliegenden Fall nur eine mechanische Behinderung der anodischen

bestimmt wird. $j \cdot \sqrt{\tau}$ ist allgemein um so kleiner, je größer die vorgegebene Anfangskonzentration an dem anodisch entstehenden Metallsalz ist (vgl. Abb. 2 bis 4). Daraus geht hervor, daß die Diffusion des anodisch gebildeten Metallsalzes in Lösung passivierungsbestimmend ist. Die bei Transitionszeiten $\gtrsim 5$ bis $10\,s$ in Abb. 2 bis 4 erkennbaren Abweichungen von Gl. (1) nach oben lassen sich zwanglos durch das Einsetzen von natürlicher Konvektion erklären[5].

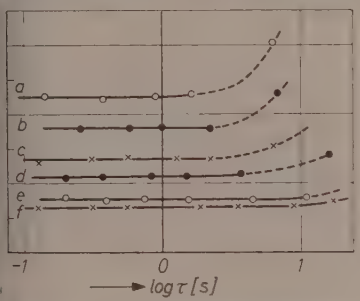


Abb. 3. Stromdichteabhängigkeit von $j \cdot \sqrt{\tau}$. *Cd*/Chloridlösung

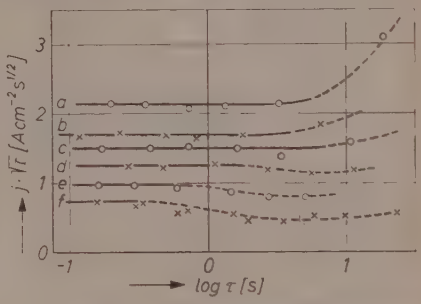


Abb. 4. Stromdichteabhängigkeit von $j \cdot \sqrt{\tau}$. *Zn*/Sulfatlösung

Kurve	Lösung	
a	1 n *KCl*	
b	1 m	$CdCl_2$
c	2 m	$CdCl_2$
d	3 m	$CdCl_2$
e	4 m	$CdCl_2$
f	4,7 m	$CdCl_2$

Kurve	Lösung	
a	0,5 m K_2SO_4	
b	1 m	$ZnSO_4$
c	1,5 m	$ZnSO_4$
d	2 m	$ZnSO_4$
e	2,5 m	$ZnSO_4$
f	3 m	$ZnSO_4$

Metallauflösung durch eine Salzdeckschicht; ein Wechsel in der stromverbrauchenden Durchtrittsreaktion an der Metallgrenzfläche braucht dabei nicht einzutreten.

[5] Das Umbiegen der $j \cdot \sqrt{\tau}$-Kurven nach oben findet bei umso größeren Transitionszeiten τ (um so größeren Diffusionsschichtdicken) statt, je konzentrierter die Lösungen sind (vgl. die Abbildungen). Als Erklärung ist wohl anzunehmen, daß die natürliche Konvektion mit abnehmenden Dichteunterschieden zwischen Diffusionsschicht und Lösungsinnerem abnimmt[5a]. Die Elektrodenoberfläche war bei allen Versuchen vertikal angeordnet.

[5a] Anderweitige Untersuchungen der Diffusionsschicht bei natürlicher Konvektion unter nichtstationären Bedingungen sind uns bisher nicht bekannt. Zur natürlichen Konvektion im stationären Fall bei kleineren Stromdichten vgl. C. Tobias, M. Eisenberg und C. Wilke, J. electrochem. Soc. **100** (1953) 513; C. Wagner, Trans. electrochem. Soc. **95** (1949) 161; N. Ibl und R. Müller, Z. Elektrochem. **59** (1955) 671.

Zur weiteren Interpretation der $j \cdot \sqrt{\tau}$-Beziehung läßt sich näherungsweise die Sandsche Gleichung heranziehen:

$$j \cdot \sqrt{\tau} = (c_e - c_0) \frac{z F \sqrt{\pi D_{eff}}}{2}. \tag{2}$$

Hierin bedeuten c_0 = Anfangskonzentration der mit der Stromdichte j gebildeten Substanz an der Elektrodenoberfläche vor Beginn des Stromimpulses, c_e = Endkonzentration zur Zeit τ, D = Diffusionskoeffizient.

Gl. (2) enthält in ihrer Ableitung[6] die bei den vorliegenden Versuchen nicht erfüllbare Voraussetzung, daß der Einfluß der elektrischen Überführung gegenüber der reinen Diffusion vernachlässigbar ist. In Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen[7] hängt das $j \cdot \sqrt{\tau}$-Gesetz offensichtlich nicht sehr empfindlich von dieser Voraussetzung ab. Wendet man Gl. (2) daraufhin auf die vorliegenden Passivierungsversuche an, so ist nur zu beachten, daß der in Gl. (2) eingehende effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} eine integrale Größe ist, die außer durch die reine Diffusion einschließlich ihrer Konzentrationsabhängigkeit auch von dem Einfluß elektrischer Überführungskräfte bestimmt wird.

Die Passivierung setzt nach Gl. (2) ein, wenn die Metallsalzkonzentration an der Elektrodenoberfläche einen bestimmten Wert c_e erreicht hat. c_e muß oberhalb der Sättigungsgrenze c_s des Metallsalzes liegen, da auch in gesättigten Lösungen zur Passivierung eine definierte Transitionszeit erforderlich ist. Gl. (2) kann nun dazu benutzt werden, die zunächst unbekannte Größe c_e aus der meßbaren Abhängigkeit $j \cdot \sqrt{\tau} = f(c_0)$ zu ermitteln (c_0 = vorgegebene Anfangskonzentration an Metallsalz).

In Abb. 5 bis 8 ist für vier Metall-Anion-Kombinationen $j \cdot \sqrt{\tau}$ gegen c_0 aufgetragen. An den Systemen *Cd*/Sulfatlösung und *Zn*/Sulfatlösung (Abb. 5 und 7) ergibt diese Auftragung innerhalb der Fehlergrenze eine Gerade, wie es Gl. (2) verlangt. Am System *Cd*/Chloridlösung (Abb. 6) ist die Kurve schwach gekrümmt, was wohl auf eine stärkere Konzentrationsabhängigkeit von D_{eff} zurückgeführt werden muß. Die Extrapolation auf $j \cdot \sqrt{\tau} = 0$ zur Bestimmung von c_e ist jedoch auch hier möglich. Etwas unsicherer ist die Ermittlung von c_e beim System *Pb*/Nitratlösung (Abb. 8) wegen der weiten Extrapolation über c_s hinaus. Jedenfalls ist aber allen vier Systemen die Tatsache gemeinsam,

[6] Vgl. Z. Karaoglanoff, Z. Elektrochem. **12** (1906) 5; P. Delahay und T. Berzins, J. Amer. Chem. Soc. **75** (1953) 2486.

[7] Vgl. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 736, speziell S. 739.

daß die „Passivierungskonzentration" c_e mehr oder weniger weit oberhalb der Salz-Sättigungsgrenze c_s liegt; das Verhältnis c_e/c_s ist in den Abb. 5 bis 8 mit angegeben[8].

Die festgestellten großen Salzübersättigungen führen nach Erwägung aller Möglichkeiten zu der Vorstellung, daß Keimbildungsvorgänge in übersättigter Lösung geschwindigkeitsbestimmend für das

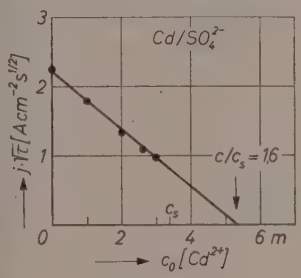


Abb. 5

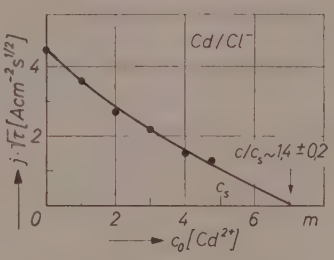


Abb. 6

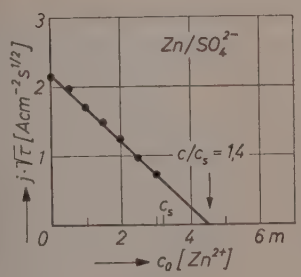


Abb. 7

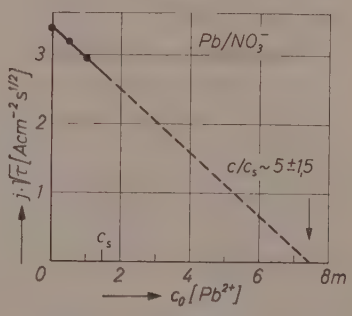


Abb. 8.

Abb. 5 bis 8. Konzentrationsabhängigkeit von $j \cdot \sqrt{\tau}$

Auskristallisieren des Salzes und die Bildung einer Salzdeckschicht sind. Das Verhältnis c_e/c_s ist dann als kritische Keimbildungsübersättigung zu deuten, das ist die Übersättigung, oberhalb der die Keimbildungshäufigkeit von praktisch null plötzlich sehr stark ansteigt[9].

Diese Deutung wird durch eine Reihe von Versuchen gestützt, die von R. Meusel[10] in diesem Zusammenhang am System *Zn*/Sulfatlösung durch-

[8] D_{eff} liegt bei allen von uns untersuchten Systemen bis auf einen Faktor 2 um 10^{-5} cm² s⁻¹.

[9] Zur Theorie vgl. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, 1939.

[10] Diplomarbeit R. Meusel, Leipzig 1958.

geführt worden sind[10a]. Bei mikroskopischer Aufsicht-Beobachtung der Passivierung von Zink (Vergrößerung bis 300mal) zeigte es sich, daß nach Stromeinschalten die Elektrode zunächst keine wesentlichen Veränderungen erleidet; erst zu einem Zeitpunkt, der genau mit der oszillographisch gemessenen Transitionszeit übereinstimmt, ändert die Oberfläche schlagartig ihr Aussehen. Daraus ist zu schließen, daß nicht schon vor der Transitionszeit τ eine teilweise Bedeckung der Elektrode vorhanden ist, die in seitlicher Richtung wächst und bei τ den Bedeckungsgrad 1 erreicht, wie es die sogenannte Flächenbedeckungshypothese[1] annimmt. Vielmehr deutet alles darauf hin, daß bei τ eine Salzkeimbildung an sehr vielen Stellen der Oberfläche einsetzt; die bis dahin deckschichtfreie Elektrode wird dabei momentan vollständig bedeckt. — Als Deckschichtsubstanz muß man primär das normale Salz annehmen. Eine sekundäre Änderung des Deckschichtaufbaues kann z. B. durch unmittelbar nach der Passivierung einsetzende Funkendurchschläge hervorgerufen werden; Versuche zur analytischen Identifizierung der Deckschichtsubstanz sind deshalb nicht eindeutig. Indirekte Hinweise auf eine primäre Salzdeckschichtbildung gibt die pH-Unabhängigkeit[11] der Passivierungszeit: für $Zn/0{,}5$ m H_2SO_4 und $Zn/0{,}5$ m K_2SO_4 ist übereinstimmend $j \cdot \sqrt{\tau} = 2{,}1$ Acm^{-2} s$^{1/2}$ (in Abb. 4 hatte sich 2,15 ergeben). Ferner nimmt $j \cdot \sqrt{\tau}$ mit zunehmender Fremdsalzkonzentration ab, in Übereinstimmung mit der Forderung nach Konstanz des Ionenprodukts. So ergab sich z. B. für $Zn/1{,}5$ m H_2SO_4 $j \cdot \sqrt{\tau} = 1{,}85$.

Außer Cd, Zn und Pb haben wir auch die anodische Passivierung von Kupfer, zunächst in orientierender Weise, untersucht. Bei Kupfer ist das Normalpotential positiver und die Hemmung der Teilschritte der Reaktion $Me \rightarrow Me^{z+} \cdot aq$ größer als bei den vorherigen Metallen. Es liegt deshalb eine Beteiligung von Sauerstoff bei der Passivierung im Bereich des Möglichen. Versuche am System Cu/Sulfatlösung ließen davon jedoch nichts erkennen: sowohl in H_2SO_4 als auch in gesätt. $CuSO_4$ gilt recht gut Gl. (1); die Differenz von $j \cdot \sqrt{\tau}$ in beiden Lösungen läßt auf eine passivierende Salzbildung bei einer kritischen Übersättigung von etwa 2,5 schließen.

Der hier angegebene Mechanismus der anodischen Primärbedeckung von Metallen scheint nach diesen Befunden recht verbreitet zu sein. Im Normalfall muß man sich danach folgendes Bild von der anodischen Passivierung machen: Bei anodischer Auflösung des Metalls nach $Me \rightarrow Me^{z+} \cdot aq$ steigt infolge von Transporthemmungen in Lösung die Konzentration des entsprechenden Metallsalzes an der Elektrode an, und zwar bis über die thermodynamische Löslichkeit hinaus. Wird in

---

[10a] Diese Versuche wurden an einigen Quadratmillimeter großen Elektroden gemacht, die vor jeder Einzelmessung mit einer Feindrehbank frisch abgedreht worden waren.

[11] Vgl. auch K. Schwabe, Z. Elektrochem. **62** (1958) 345.

einer dünnen Lösungsschicht vor der Elektrodenoberfläche[12] die kritische Übersättigung erreicht, so findet an vielen Stellen eine Keimbildung statt. Reicht die dabei auskristallisierende Salzmenge zur Bedeckung der Elektrode aus — dies scheint bei nicht zu kleiner kritischer Keimbildungskonzentration normalerweise der Fall zu sein —, so tritt Passivität im Sinne von Anm.[4] ein[13]. Die uns bisher vorliegenden Versuchsergebnisse über kritische Übersättigungen von Metallsalzen sind in Tab. 1 zusammengestellt[14].

Die Schlußfolgerungen dieser Arbeit beruhen im wesentlichen auf Messungen der Konzentrationsabhängigkeit von $j \cdot \sqrt{\tau}$. Eine Konstanz

Tabelle 1

Salz	Sättigungskonzentration c_s [m]	Keimbildungskonzentration c_e [m]	Kritische Übersättigung c_e/c_s
$CdSO_4$	3,4	5,4 ± 0,3	1,6 ± 0,1
$CdCl_2$	5,0 ± 0,2	7 ± 0,7	1,4 ± 0,2
$ZnSO_4$	3,2	4,5 ± 0,2	1,4 ± 0,1
$Pb(NO_3)_2$	1,5	7,5 ± 2	5 ± 1,5
$CuSO_4$	1,3	3,5 ± 1	2,7 ± 0,8
Zn-Azetat (a)	2,2	7 ± 2	3 ± 1

(a) nach [10].

[12] Die Dicke dieser Schicht läßt sich bei den obigen Versuchen zu größenordnungsmäßig 10^{-4} cm abschätzen. Für $\tau = 0{,}1$ bis 10 s und $D = 10^{-5}$ cm² s^{-1} beträgt die Diffusionsschichtdicke 10^{-3} bis 10^{-2} cm. Keimbildung wird wegen des Konzentrationsgradienten nur in einem kleinen Teil dieser Schichtdicke eintreten[12a].

[12a] Die Dicke der bis zur Transitionszeit anodisch aufgelösten Metallschicht liegt in der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-3} cm. Die bei empfindlicheren Meßverfahren (z. B. Impedanzspektrometrie bei kleiner Wechselspannungsamplitude) feststellbare kinetische Inhomogenität fester Elektrodenoberflächen [vgl. W. Lorenz, Z. physik. Chem. Neue Folge, demnächst] macht sich wahrscheinlich wegen dieser relativ großen Auflösungsschichtdicke bei den vorliegenden Versuchen nicht bemerkbar.

[13] Eine Passivierung durch Bildung festen Salzes in direkter Reaktion von Metall und Anion ohne Umweg über die Lösung tritt bei keinem der untersuchten Systeme auf.

[14] Die gemessenen kritischen Übersättigungen c/c_s sind entweder einer homogenen Salzkeimbildung in Lösung oder einer durch die Elektrodenoberfläche katalysierten Keimbildung zuzuordnen; im letzteren Fall müßte die homogene Keimbildungsübersättigung noch größer sein als das gemessene c/c_s. Der Einfluß der Oberfläche scheint allerdings nur gering zu sein.

von $j \cdot \sqrt{\tau}$ gemäß Gl. (1) ist nach unseren Messungen zwar der Normalfall, doch gibt es auch abweichende Beispiele, von denen wir einige erwähnen wollen.

1. Mit zunehmender Transitionszeit nach unten gerichtete Abweichungen von Gl. (1) finden wir am System *Zn*/Sulfatlösung bei höheren Zinksulfatkonzentrationen, vgl. Abb. 4, Kurve *d*, *e*, *f*. Dasselbe war in noch stärkerem Maße bei *Pb*/gesätt. $Pb(NO_3)_2$ festzustellen (bis 1 m Pb^{2+} galt hier genau $j \cdot \sqrt{\tau}$ = const). In diesen Fällen tritt die Passivierung also eher ein, als man es nach Gl. (2) erwarten sollte. Zur Erklärung könnte man Fremdkeime annehmen: mit zunehmender Transitionszeit und mit abnehmendem Konzentrationsgradienten in der Diffusionsschicht wächst das Volumen mit großer Übersättigung und zugleich auch die Wahrscheinlichkeit, in diesem Volumen Fremdkeime anzutreffen. Eine Auskristallisation an solchen hypothetischen Fremdkeimen würde qualitativ genau zu den beobachteten Abweichungen von Gl. (1) führen. Mangels vergleichbaren Versuchsmaterials über Keimbildung in Lösung nach anderen Methoden ist es vorerst schwer, über die Richtigkeit dieses Erklärungsversuchs zu entscheiden. Für diese Hypothese würde sprechen, daß besonders Bleinitrat sich im Gegensatz zu den in Tab. 1 wiedergegebenen Daten bei Abkühlung nur wenig übersättigen läßt, weniger als z. B. Zinksalze.

2. Ein anderes Beispiel, in dem Gl. (1) nicht gilt, ist das System *Zn*/Chloridlösung. Die Löslichkeit von $ZnCl_2$ ist so groß ($\sim$ 25 m), daß in übersättigter Lösung die Molzahl an Salz und an Wasser von gleicher Größe ist. Die Transportvorgänge werden unter diesen Umständen wohl komplizierteren Gesetzen folgen. Eine scharfe Transitionszeit ist hier gleichwohl vorhanden.

3. Abweichende Erscheinungen, auf die wir hier nicht weiter eingehen, traten ferner bei folgenden Systemen auf: *Cd*/Jodidlösung (keine Transition); *Zn*/Oxalatlösung[10].

Abschließend ist festzustellen, daß Messungen der hier beschriebenen Art nicht nur geeignet erscheinen, unsere Kenntnisse über den Mechanismus der anodischen Primärdeckschichtbildung an Metallen zu erweitern; sie ergeben auch eine neue Möglichkeit zur Untersuchung der spontanen Keimbildung in übersättigten Metallsalzlösungen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 103–104 (1959)

Nachtrag zu unserer Arbeit „Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen im System Aceton/Chloroform"

Von

H. Röck und W. Schröder

(Eingegangen am 18. 12. 58)

In der Arbeit von Röck und Schröder[1] ist auf Seite 53 und 54 ein Fehler bei der Übertragung von Werten aus der Dissertation von H. Röck (Göttingen 1955) unterlaufen (der Wert f_{a1} ist mit 0,27727 angeführt; der richtige Wert beträgt 0,22727). Davon werden die Zahlenwerte in Tab. 7 und in Tab. 9 beeinflußt, die mit einem Faktor 0,8197 zu multiplizieren sind. Die richtigen Werte sind:

B = — 571,2 cal/Mol

t °C	15	20	30	35	40	50	55
a_1	−0,1928	−0,1786	−0,1493	−0,1418	−0,1332	−0,1329	−0,1282

und in Tab. 9, S. 54 muß es heißen $-\frac{\lambda_1}{T^2}$ 0,751 und $\frac{\Delta}{\Delta T}\left(\frac{a_1}{T}\right)$ 0,586.

Die damit berechneten Werte für ΔH stimmen nun besser mit den experimentell gemessenen Mischungsenthalpien von Hirobe[4] überein (maximal 7 % Abweichung). Bei dieser Gelegenheit möchten wir einige Irrtümer in einer Arbeit von Ch. R. Mueller und E. R. Kearns[2], betreffend das System Aceton/Chloroform bei 25°, 35° und 50°C aufzeigen.

1. Der Wassergehalt des von uns verwendeten Acetons betrug unter 0,03 Gew.-% entspr. unter 0,08 Mol-% und nicht, wie von den Autoren[2] erwähnt, 0,3 Gew.-%.

2. Phosphorpentoxyd ist ein für Aceton ungeeignetes Trockenmittel, da es Kondensation verursacht (vgl.[3]).

---

[1] H. Röck und W. Schröder, Z. physik. Chem. Neue Folge **11** (1957) 41.

[2] Ch. R. Mueller und E. R. Kearns, J. physic. Chem. **62** (1958) 1441.

[3] Technique of Organic Chemistry, Ed. Weissberger, Vol. 7 Organic Solvents, S. 380.

[4] J. Hirobe, J. Sci. Imp. Univ. of Tokyo **1** (1925—29) 155.

3. Die hohen Werte der Autoren[2] für J_T nach Gl. (3) der Arbeit[2] deuten mit Sicherheit auf Inkonsistenz der Messungen[1]. Das Kriterium

$$J_T = R \cdot T \cdot \int_{x_A=0}^{x_A=1} \ln \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \, dx_A = 0$$

muß gelten für richtige Messungen; es ist *notwendig*, aber nicht hinreichend. Dasselbe gilt für die von den Autoren zitierte Gl. (3) der Arbeit[2], bei der noch die sogenannte Realgaskorrektur vernachlässigt wird. Die Konsistenzprüfung mit Gl. (3) der Arbeit[2] erscheint kaum überzeugend, wenn für die graphische Bestimmung der Neigung $d \log P \, dy_A$ nur wenige Originalmeßpunkte zur Verfügung stehen (in der Arbeit[2] sind es 7 Meßpunkte im Bereich $0 < X_B \leq 0.81$).

4. Die Approximation der $\Delta \bar{G}^E$-Kurven der Arbeit[2] mit einer dreikonstantigen Formel unter Verwendung von nur drei *willkürlich* gewählten Meßpunkten ist nicht überzeugend. Deshalb sind auch die mit Hilfe dieser Approximation abgeleiteten Werte für die Funktionen $\Delta \bar{H}$ und $\Delta \bar{S}^E$ von zweifelhaftem Wert.

Trostberg/Obb.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 105–110 (1959)

Kurze Mitteilung

Infra-red Investigation of the Adsorption and Decomposition of Formic Acid on a Nickel/Silica Catalyst

With 2 figures

(Received 13. 2. 59)

Summary

An infra-red technique has been used to study the decomposition reaction of formic acid on a Ni/SiO_2 catalyst. The spectra point to the formation of a carboxylate ion upon adsorption. This ion is formed only on the metal surface. Its formation and decomposition could be followed spectroscopically. It was demonstrated that the formate is an intermediate in the catalytic decomposition reaction of formic acid. On the SiO_2 surface the formic acid is partially adsorbed as H_2O and CO.

Introduction

In the course of an investigation on the catalytic decomposition of formic acid on a Ni/SiO_2 catalyst, carried out in collaboration with L. L. van Reijen and W. M. H. Sachtler, the authors found, among other things, that formate ions are an important intermediate product. The formation of formate ions when formic acid is adsorbed on metal powder has been reported recently by Hirota et al[1]. In the present communication results of a detailed study, mostly by infra-red spectrometry of adsorbed layers, of the role of this ion in the formic acid decomposition, are presented.

Experimental Technique

Our apparatus measures the infra-red intensity transmitted by a powder layer of very small grain size[2]. When changes in the infra-red spectrum as a result of adsorption and chemical reactions are to be

[1] K. Hirota, K. Fueki, Y. Nakai and K. Shindo, Bull. chem. Soc. Japan **31** (1958) 780.

[2] H. F. Hazebroek, "Electrostatic sample preparator", Spectrochim. Acta. 1959, Nr. 1, p. 1.

studied, the powder sample is treated in situ in a cell capable of attaining a temperature of 800 °C, and a vacuum of 10^{-6} mm. Hg. Well-defined quantities of vapours may be admitted to the cell, and absolute pressures may be continuously measured throughout the range of 10^{-5} to 15 mm. Hg.

When a 200 mesh metal screen is used as a sample support, the transmission of the powder layer may be recorded at any temperature between 20 and 800 °C., and without other wave length limitations than those set by the spectrometer.

In the present work a 30 mg. catalyst sample, capable of adsorbing 0.15 ml. H_2 NTP on its nickel surface, was obtained by reduction in a hydrogen stream at 500 °C. After evacuation and cooling to the selected adsorption temperature 0.5 ml. NTP formic acid was adsorbed. This quantity proved to be distributed between the SiO_2 and the nickel surface. The coverage of the latter was estimated to be one or two monolayers.

Presence of Formate on the Nickel Surface

Spectra recorded at sample temperatures of 20 °C. and 55 °C. showed several adsorption bands due to the adsorbate. This may be seen from Fig. 1, where the lower curve is the spectrum of the adsorbate with a surplus of formic acid in the gas phase, and the upper curve shows the same system after evacuation.

The bands due to unmodified formic acid (1740, 2870 and 3050 cm.$^{-1}$) are largely removed by evacuation at room temperature. Of the bands produced by the remaining adsorbate those at 3320, 2200 and 2080 cm.$^{-1}$ are attributed to chemisorbed H_2O, CO_2 and CO, originating from the formic acid.

The most prominent feature of the spectrum, however, are the typical bands at 1575 and 1360 cm.$^{-1}$, indicating the formation of a comparatively large quantity of carboxylate ions.

Comparison of these frequencies with the spectrum of powdered crystalline nickel formate confirmed this assignment.

The appearance of the formate ion is linked up with the presence of a nickel surface, as the carboxylate absorption is absent in the spectrum of formic acid adsorbed on the pure SiO_2 component of the catalyst (Fig. 2). The same spectrum provides evidence that a partial decomposition of the formic acid on the silica surface does take place via a

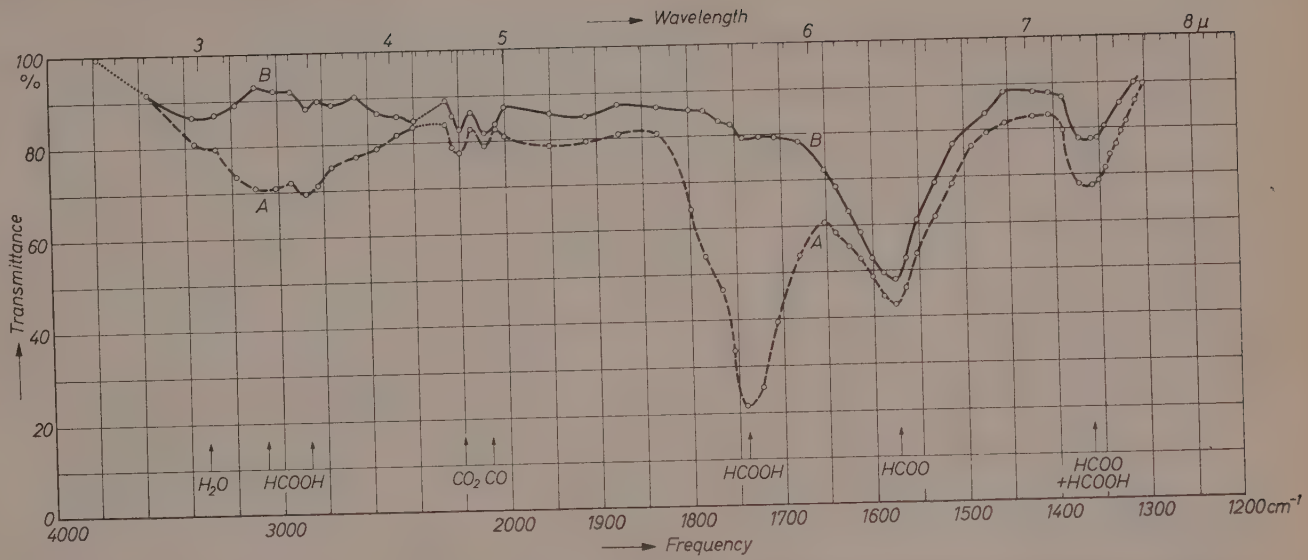


Fig. 1. Spectra of formic acid adsorbed on a Ni/SiO_2 catalyst at 55 °C. A. Adsorbate and surplus of formic acid vapour in the cell. B. Adsorbate after evacuation of the cell

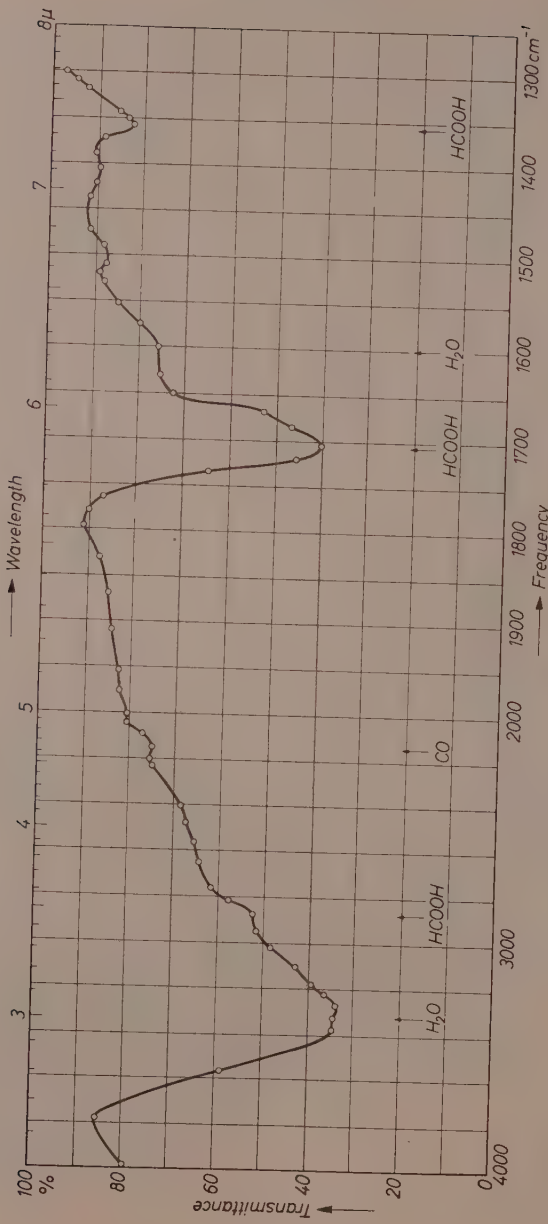


Fig. 2. Spectrum of formic acid adsorbed on SiO_2, activated at 500 °C

dehydratation reaction, which leads to the strong band at 3320 cm.$^{-1}$ due to adsorbed water and a band of weakly held CO (2140 cm.$^{-1}$).

Comparison of Fig. 1 and 2 shows that in the presence of both a nickel and a silica surface, the formic acid preferentially reacts with the metal, giving rise to a relatively large quantity of surface formate.

Formate as an Intermediate in the Dehydrogenation Reaction

The appearance of nickel formate on the metal surface at low acid pressures suggests that it should be regarded as an intermediate step in the dehydrogenation reaction $HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$, typical of the decomposition of formic acid on metal surfaces. In order to check this possibility we studied the intensity of the strong formate absorption band at 1575 cm.$^{-1}$ as a function of adsorption and decomposition.

On formic acid being admitted to the catalyst powder at room temperature the absorption at the 1575 cm.$^{-1}$ position was built up within 10 seconds (the response time of the detection system). On heating of the catalyst in the re-evacuated closed cell the formate band started to lose intensity at about 75 °C. which is also the starting temperature of the formic acid decomposition on this catalyst, as measured by SACHTLER[3]. The rate of change in the optical density of the 1575 cm.$^{-1}$ band parallelled that of the gas pressure in the cell. The end of the pressure rise coincided with the complete disappearance of the formate absorption bands from the spectrum, which then became identical with that of the clean catalyst.

The entire process of decomposition of the formate covered a period of 20 minutes, in which the temperature was increased linearly from 70 to 150 °C. The rate of formation of the carboxylate ion at room temperature is therefore much higher than the rate of its decomposition in the temperature range of our experiment.

The relation between optical density and temperature was used to derive the activation energy of the formate decomposition, assuming first-order kinetics. The curve representing the logarithm of the reaction constant K as a function of 1/T showed a flat between 95 and 125 °C.

When calculated according to the theory of absolute reaction rates, the free energy of activation for the formate decomposition is found to vary between 22.7 and 24.4 Cal. over the full temperature range

[3] W. M. H. SACHTLER, Z. Elektrochem., to be published Ber. Bunsenges. physik. Chem.

between 75 and 150 °C., with a minimum at 90 °C. This energy is in fair agreement with the value of 22.8 Cal., given by RIENÄCKER and VÖLTER[4] for the decomposition reaction of formic acid on nickel powder between 125 and 150 °C.

The agreement in activation energy and in decomposition temperature, the difference between the adsorption and decomposition rates and the relation between optical density and gas pressure demonstrate that the production of formate is an intermediate step in the dehydrogenation of formic acid on a nickel surface and that its decomposition is rate-determining.

Our results also indicate that this reaction, under steady-state conditions, will proceed from a formate-covered metal surface, and this explains the observation of zero-order kinetics for the overall reaction.

J. FAHRENFORT and H. F. HAZEBROEK

Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam,
(N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij)

---

[4] G. RIENÄCKER and J. VÖLTER, Z. anorg. allg. Chem. **296** (1958) 210.

Buchbesprechungen

Neuere Anschauungen der organischen Chemie. Von EUGEN MÜLLER. 2. Auflage. Springer-Verlag: Berlin, Göttingen, Heidelberg 1957. XII + 550 Seiten, Preis DM 59,60.

In seiner ersten Auflage aus dem Jahre 1940 war dieses Buch eine der frühesten in deutscher Sprache erschienenen Darstellungen der organischen Chemie, welche die moderne Elektronentheorie der chemischen Bindung zugrunde legten. Diese damals noch neuartige Auffassungsweise hat sich inzwischen weitgehend bewährt und ist Allgemeingut der organischen Chemiker geworden. Es ist daher zu begrüßen, daß dieses Buch nunmehr in einer Neuauflage erschienen ist.

Die ursprüngliche Einteilung des Stoffes nach dem Bindungszustand des Kohlenstoffatoms, wobei nacheinander die Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung betrachtet werden, ist beibehalten worden. In diesem Rahmen werden die Strukturprobleme organischer Verbindungen und deren Reaktionsweisen behandelt. Der Entwicklung der letzten Jahre Rechnung tragend, sind die aliphatischen Verbindungen und innerhalb dieser die makromolekularen Stoffe jetzt besonders ausführlich berücksichtigt. Aber auch in den anderen Teilen des Buches wird den neueren Ergebnissen weitgehend Rechnung getragen, was besonders deutlich in der Zahl der Literaturzitate zum Ausdruck kommt, die sich seit der ersten Auflage mehr als verdoppelt hat.

Der Autor hat sich besonders bemüht, die letzten Endes noch immer empirische Elektronentheorie der chemischen Bindung auf eine exakte physikalische Grundlage zu stellen. Er schließt sich dabei in den Eingangskapiteln eng an COULSON's bekannte Monographie an, von der einige Stellen in nahezu wörtlicher Übersetzung wiedergegeben sind. Dennoch finden sich gerade in diesem Bereich einige Mißverständnisse. So spricht der Verfasser von „Austausch" und „Austauschenergie" (S. 5 bis 6) auch in solchen Fällen, wo kein Austausch von zwei oder mehreren Elektronen zwischen verschiedenen Bahnzuständen stattfindet, sondern nur der Platzwechsel eines Elektrons zwischen verschiedenen Atomkernen. Es ist nicht korrekt, auch bei nichtstationären Zuständen von deren Energie zu sprechen (S. 5, 8, 11), wo es sich tatsächlich um deren Erwartungswert handelt. Die Feststellung, daß es wegen der Überlagerung verschiedenartiger Atomeigenfunktionen auch keine reinen σ-Bindungen gäbe (S. 21), ist zweifellos nicht richtig. Als Beleg für das Vorliegen von Hyperkonjugation werden die verringerten Abstände von Einfachbindungen neben Doppel- und Dreifachbindungen angeführt (S. 411), die sich bereits aus der abweichenden s-p-Hybridisierung ergeben. Als „Reaktionsformel" für die Äthylenbindung wird ein Anregungszustand mit antiparallelen Spins „in denkbar geringster Wechselwirkung" angeführt (S. 157, 158, 163) dessen physikalische Bedeutung schwer verständlich ist.

Diese kritischen Bemerkungen gelten jedoch nicht dem wesentlichen Inhalt des Buches, für dessen Wert weniger die präzise Formulierung der theoretischen Grundlagen als deren umfassende Anwendung auf das Erfahrungsmaterial der organischen Chemie entscheidend sein dürfte. Die in dieser Darstellung erreichte sinnvolle Ordnung dieses vielfältigen Erfahrungsmaterials wird dem organischen Chemiker die Übersicht wesentlich erleichtern. Auf der anderen Seite wird der physikalisch orientierte Valenztheoretiker dadurch angeregt werden, das Material in eine auch ihn befriedigende Theorie einzugliedern. So kann das vorliegende Buch den Vertretern beider Richtungen empfohlen werden. *Th. Förster*

Theoretische Physik. Eine Einführung. Von F. Hund. Band II. Theorie der Elektrizität und des Lichtes. Relativitätstheorie. B. G. Teubner-Verlag, Stuttgart 1957. 3. Auflage. X, 364 Seiten mit 174 Bildern und 1 Ausschlagtafel. Kart. DM 27,40, Ln. DM 29,40.

Im vorliegenden zweiten Band der „Theoretischen Physik" sind die beiden Bändchen „Theorie der Elektrizität und des Magnetismus" und „Optik" der bewährten Hundschen „Einführung in die Theoretische Physik" aufgegangen. Dabei wurde die Stellung des Faktors 4π verändert: Er ist jetzt im Coulombschen Grundgesetz, dagegen nicht mehr in den Maxwellschen Gleichungen enthalten. Dagegen wurde die für die Hundsche Darstellung charakteristische Konstante γ im Durchflutungsgesetz beibehalten.

Die früheren Auflagen haben eine so weite Verbreitung gefunden, daß wir uns auf die Würdigung der einzigen größeren Veränderung beschränken können: Der kurze Abschnitt über Lorentzinvarianz in der ersten Auflage wurde durch ein ausführlicheres Kapitel über die Relativitätstheorie ersetzt. Im Anschluß an eine kurze Besprechung des Michelsonschen und des Fizeauschen Versuchs sowie der Lorentzschen Elektronentheorie werden die lorentzinvariante Schreibweise der Elektrodynamik und danach die relativische Punktmechanik entwickelt. Die begrifflichen Grundlagen der speziellen Relativitätstheorie werden dabei klar und verständlich herausgearbeitet. Den Abschluß bildet ein (allerdings die Forderungen der speziellen Relativitätstheorie außer acht lassendes) einfaches Modell der Einsteinschen Gravitationstheorie. *A. Seeger*

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 113–120 (1959

Die Kinetik der Entstehung und des Wachstums von Lochfraßstellen auf passiven Eisenelektroden

Von

H.-J. Engell und N. D. Stolica

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 12. 12. 58)

An passivierten Eisenelektroden in chlorionenhaltiger 1 n H_2SO_4 werden Strom-Zeit-Kurven bei konstantem Potential aufgenommen. Durch Auszählen der entstehenden Lochfraßstellen wird das Zeitgesetz der Entstehung neuer Lochfraßstellen ermittelt. Das Wachstumsgesetz der Löcher ergibt sich aus geometrischen Betrachtungen und dem experimentellen Befund, daß die Auflösungsstromdichte an den Lochfraßstellen zeit- und potentialunabhängig ist. Beide Zeitgesetze gemeinsam führen auf die beobachtete Form der Strom-Zeit-Kurven.

Als Lochfraß wird die örtlich begrenzte Korrosion von Werkstoffen bezeichnet, die bei geringer Flächenabtragung zu kraterförmigen Vertiefungen und schließlich zur Durchlöcherung des Werkstücks führt. In einfacher und reproduzierbarer Weise läßt sich Lochfraß an Eisen erzeugen, wenn man es z.B. in verdünnter Schwefelsäure durch einen anodischen Stromfluß passiviert und anschließend dem Elektrolyten Chlorionen zusetzt. Die bei der Passivierung gebildete Schutzschicht wird durch die Chlorionen örtlich zerstört. An diesen Stellen setzt eine verstärkte Auflösung des Metalls ein.

Meßverfahren

Zur Ermittlung des zeitlichen Ablaufs der Entstehung und des Wachstums dieser Löcher wurden Strom-Zeit-Kurven bei konstantem Potential aufgenommen. Ferner wurde an Elektroden, die verschieden lange dem Chlorionenangriff ausgesetzt waren, die Zahl der gebildeten Löcher und die Summe aller Lochquerschnitte bestimmt.

Für die Aufnahme der Strom-Zeit-Kurven wurden Elektroden aus einem SM-Feinblech mit 0,083% C, 0,004% Si, 0,37% Mn, 0,015% P, 0,047% S, 0,004% N_2 und 0,020% O_2 von 4,5 cm² Oberfläche verwendet. Sie wurden passiviert, in einnormale Schwefelsäure eingesetzt und mit einem Potentiostaten auf dem gewünschten Versuchspotential gehalten. Nach Einstellung der stationären passiven Auflösungsstromdichte von etwa 7 $\mu A/cm^2$ [1] wurden Chlorionen in Form von HCl in der zur Einstellung der gewünschten Cl^--Konzentration erforderlichen Menge zugesetzt. Der Stromfluß im weiteren Verlauf des Versuchs wurde registriert. Versuche wurden mit Chlorionen-Konzentrationen von $3 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und bei Potentialen von $E_h = +850$ bis $+1750$ mV durchgeführt.

Meßergebnisse

Abb. 1 zeigt als Beispiel den Einfluß der Chlorionen-Konzentration auf den Zeitverlauf des Stromes bei $E_h = +1250$ mV, Abb. 2 den Einfluß des Elektrodenpotentials bei einer Chlorionenkonzentration

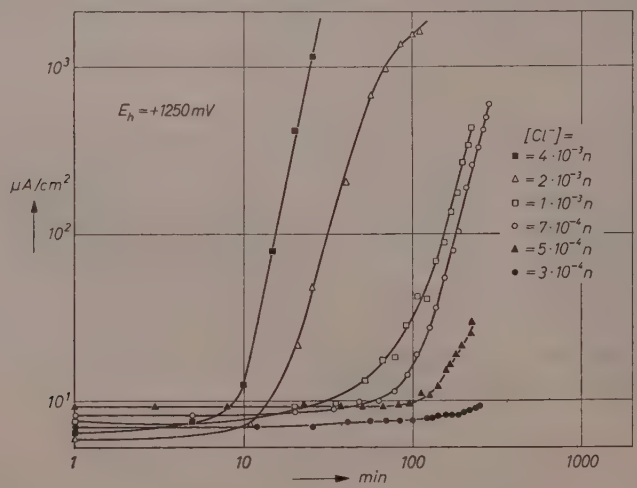


Abb. 1. Stromdichteverlauf von passiven Eisenelektroden in 1 n H_2SO_4 bei 25° C nach Zusatz von Chlorionen: Einfluß der Cl^--Konzentration

[1] U. F. Franck und K. Weil, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 815.

von $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Man sieht, daß nach Ablauf einer Induktionszeit, deren Größe von der Chlorionenkonzentration, nicht aber vom Elektrodenpotential abhängt, ein Anstieg des Auflösungsstromes J der Elektroden einsetzt. Er gehorcht einem Zeitgesetz der Form

$$J = a \cdot t^b, \tag{1}$$

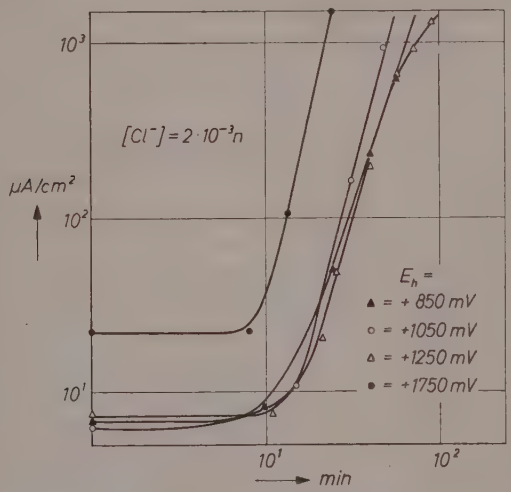


Abb. 2. Stromdichteverlauf von passiven Eisenelektroden in 1 n H_2SO_4 bei 25° C nach Zusatz von Chlorionen: Einfluß des Elektrodenpotentials

wobei t die Versuchszeit und a und b Konstanten sind. Bei Cl^--Konzentrationen von mehr als 10^{-3} Mol/l hat b, unabhängig vom Elektrodenpotential, den Wert 3. Das gleiche gilt, unabhängig von der Chlorionen-Konzentration, bei Elektroden-Potentialen oberhalb $E_h = + 1250$ mV. Unter diesen Bedingungen erhält (1) also die Form

$$J = a \cdot t^3. \tag{1'}$$

Bei den übrigen Versuchen liegt b zwischen 3 und 4. Bemerkenswert ist, daß die bei $E_h = + 1750$ mV, also im Bereich der Sauerstoffentwicklung, durchgeführten Versuche ein gleichartiges Bild wie die Versuche bei tieferen Potentialen ergeben.

Als untere Grenzkonzentration der Chlorionen, die noch zu einem meßbaren Anstieg des Auflösungsstromes führt, erwies sich $3 \cdot 10^{-4}$

Mol/l. Abb. 3 zeigt, daß der Kehrwert der Induktionszeit τ linear mit dem Überschuß der Cl^--Konzentration über diesen Grenzwert zusammenhängt:

$$\frac{1}{\tau} = k \cdot \Delta\,[Cl^-]$$
$$\Delta\,[Cl^-] = [Cl^-] - 3 \cdot 10^{-4}\ (\text{Mol/l}). \tag{2}$$

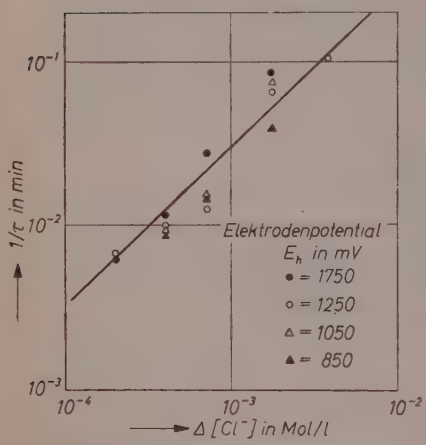


Abb. 3. Abhängigkeit der reziproken Induktionszeit $\frac{1}{\tau}$ von der Chlorionen-Konzentration $\Delta\,[Cl^-]$

Die Konstante k hat nach Abb. 3 den Zahlenwert $3{,}3 \cdot 10^4$ cm³ min⁻¹ Mol⁻¹.

Aus Mikroaufnahmen wurde die Zahl der Löcher pro cm² Elektrodenoberfläche z für die Elektroden ermittelt, die für die Versuche verwendet wurden, die in Abb. 2 wiedergegeben sind. Abb. 4 zeigt eine Auftragung von z gegen die Versuchszeit. Man sieht, daß sich das Zeitgesetz der Bildung der Löcher, unabhängig vom Elektrodenpotential, unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen durch

$$z = At \tag{3}$$

wiedergeben läßt. Die Konstante A hat nach Abb. 4 den Wert 1,75 cm⁻² min⁻¹. Die eingezeichnete Gerade geht durch den Koordinaten-Ursprung. Man muß also annehmen, daß die Bildung der Löcher schon bei Zugabe der Chlorionen einsetzt.

Mikroaufnahmen ergaben, daß die gebildeten Löcher halbkugelförmig sind. Die Summe der Lochquerschnitte wurde den Bildern entnommen und daraus gemeinsam mit den Endwerten des Auflösungsstromes der einzelnen Elektroden die Auflösungsstromdichte an den Lochfraßstellen berechnet. Sie lag zwischen 70 und 150 mA/cm² und zeigte keinen Gang mit dem Elektrodenpotential.

Gleichzeitig mit dem Stromanstieg setzt die Bildung von Vertiefungen in der Elektrodenoberfläche ein. Der Stromanstieg beruht also vermutlich nur auf einer *örtlichen* Steigerung der Auflösungs-

geschwindigkeit der Elektrode. Es ist anzunehmen, daß die zwischen den Lochfraßstellen liegenden Oberflächenbereiche passiv bleiben und mit der stationären passiven Auflösungsstromdichte von etwa 7 μA/cm² in Lösung gehen. Ein Zusatz von Kaliumferricyanid zu dem Elektrolyten bei Beginn des Stromanstiegs führt zu einem Niederschlag von Berliner Blau an den entstehenden Löchern. Das zeigt, daß die Elektrode hier in Form zweiwertiger Eisenionen in Lösungen geht, während

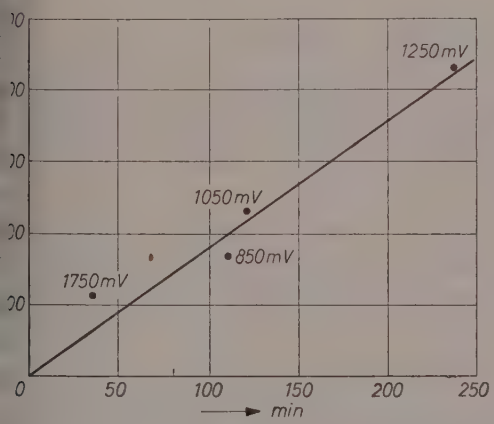


Abb. 4

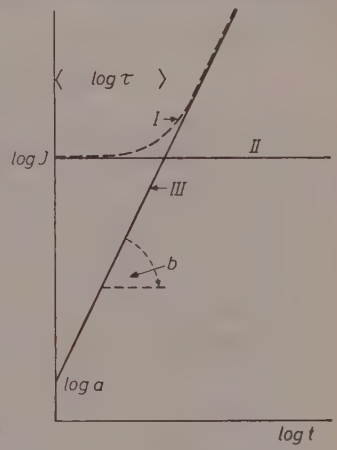


Abb. 5

Abb. 4. Zahl der Löcher pro cm² Elektrodenoberfläche z in Abhängigkeit von der Versuchsdauer t, $[Cl^-] = 2 \cdot 10^{-3}$ n

Abb. 5. Schema der Aufteilung der gemessenen Stromdichte-Zeit-Kurven. I: Gemessene Kurve; II: Auflösung des passiven Oberflächenteils der Elektrode, J = konst = 7 μA/cm²; III: Auflösung der Elektrode an den Lochfraßstellen, $J = at^b$.

sie im passiven Zustand unter Bildung von Fe^{3+}-Ionen aufgelöst wird[2]. Genauere Untersuchungen[3] ergaben, daß auch an den Lochfraßstellen ein Anteil von dreiwertigen Eisenionen gebildet wird.

Der gesamte Verlauf der Strom-Zeit-Kurve läßt sich, wie in Abb. 5 dargestellt, in zwei Äste zerlegen. Wegen der bei kurzen Versuchszeiten geringen Zahl und Größe der Lochfraßstellen überwiegt während der Induktionszeit der konstante Auflösungsstrom der passiven Oberfläche. Ermittelt man, wie das für die in Abb. 3 eingezeichneten Werte

[2] K. J. Vetter, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955) 67.
[3] H.-J. Engell und N. D. Stolica, Arch. Eisenhüttenwes., im Druck.

geschehen ist, die Induktionszeit aus dem Schnittpunkt der Verlängerungen der beiden Kurvenäste, so ergibt sie sich als die Zeit, zu der der Auflösungsstrom an den Lochfraßstellen gleich der stationären passiven Auflösungsstromdichte J_k ist. Somit ergibt sich aus (1′)

$$\tau = \left(\frac{J_k}{a}\right)^{1/2}. \tag{4}$$

Aus (2) und (4) folgt beim Einsetzen der Zahlenwerte $a = 0{,}239 \cdot \Delta\,[Cl^-]$ Amp. $\cdot$ cm^{-2} min^{-3}.

Ableitung der Strom-Zeit-Kurve

Der experimentell ermittelte, durch (1) wiedergegebene Verlauf der Strom-Zeit-Kurve im Bereich des Stromdichteanstiegs läßt sich in einfacher Weise ableiten. Zu diesem Zweck muß von folgenden experimentellen Befunden ausgegangen werden:

1. Die Lochfraßstellen sind halbkugelförmig.
2. Die Auflösungsstromdichte J ist im Bereich $J \gg J_k$ proportional der Summe der Lochquerschnitte.
3. Die Neubildung von Löchern erfolgt nach einem linearen Zeitgesetz, vgl. (3).

Bezeichnet man den an einem einzelnen Loch aus der Elektrode austretenden Strom mit i, den Radius des Loches mit r, seinen Querschnitt mit q, das Molvolumen des Eisens mit V_M und mit F die Faraday-Konstante, so gilt wegen 1.

$$r^3 = \frac{3V_M}{4\pi F}\int_{t'=0}^{t'} i\,dt\,. \tag{5}$$

In (5) ist mit t die Versuchszeit, mit t' das Alter der Löcher bezeichnet.

Wegen 2. gilt

$$\frac{i}{q} = \frac{i}{\pi r^2} = \text{const} = B\,. \tag{6}$$

Aus (5) und (6) folgt

$$\begin{aligned} r &= \frac{V_M}{4F}\cdot Bt' \\ i &= ct'^2;\; c = V_M^2\cdot\pi\cdot\frac{B^3}{16F^2}\,. \end{aligned} \tag{7}$$

Der von einem einzelnen Loch beigetragene Auflösungsstrom wächst danach quadratisch, der Radius des Loches linear mit seinem Alter t' an (7) ist das Zeitgesetz für das Wachstum der einzelnen Löcher.

J ist der gesamte, von der Lochbildung auf der Elektrode herrührende Strom, bezogen auf die Oberflächeneinheit der Elektrode. Er ist durch die Bildungsrate der Löcher und den Strombeitrag der einzelnen Löcher gegeben. Man erhält daher J als Summe der Einzelströme i durch Integration über die verschiedenen Alter der Löcher t'. Aus (3) ergibt sich $dz = A\,dt'$ und also mit (7)

$$\begin{aligned} J &= A \cdot c \cdot \int_0^t t'^2\,dt' \\ &= \frac{A \cdot c}{3} \cdot t^3 . \end{aligned} \tag{8}$$

Dieses Ergebnis der Berechnung der Stromdichte-Zeit-Kurven im Bereich des Stromdichteanstiegs stimmt mit dem experimentell ermittelten Zeitgesetz (1) überein, der Vergleich ergibt

$$a = \frac{Ac}{3} . \tag{10}$$

Reaktionskinetisch ist A die Geschwindigkeits-Konstante des Angriffs der Chlorionen auf die Passivschicht. Einsetzen der Zahlenwerte liefert

$$A = \frac{3{,}45 \cdot 10^{-6}}{c} \cdot \Delta\,[Cl^-]^3 , \tag{11}$$

wobei $\Delta\,[Cl^-]$ in Mol/l einzusetzen ist. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten A von der dritten Potenz der Chlorionen-Konzentration deutet auf eine Reaktionsfolge der Form Fe^{3+} (in der Passivschicht) $+ 3\,Cl^- \rightarrow FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+}$ (im Elektrolyten) $+ 3\,Cl^-$ als Startvorgang der Lochentstehung hin. Das Ausmessen der Löcher der Elektroden ergab gemeinsam mit den Endwerten der Auflösungsströme eine Stromdichte an den Lochquerschnitten von $B = 70 - 150\,\mathrm{mA/cm^2}$. Mit einem Mittelwert von $100\,\mathrm{mA/cm^2}$ für B folgt aus (7) und (11) $A = 0{,}9\,\mathrm{cm^{-2}\,min^{-1}}$, während sich A experimentell zu 1,75 ergeben hatte. Die hauptsächliche Unsicherheit bei der Berechnung von A liegt in B, das nicht genau ermittelt werden kann, in A aber mit der dritten Potenz eingeht.

Schlußfolgerungen

Die gegebene Ableitung zeigt, daß der zeitliche Verlauf der Lochfraßkorrosion von passivem Eisen von einfachen Gesetzmäßigkeiten beherrscht wird. Die Übereinstimmung der experimentell ermittelten

und der unter Zuhilfenahme anderer Meßergebnisse errechneten Konstanten der Gleichungen ist befriedigend. Erstaunlich ist der geringe Einfluß des Elektrodenpotentials auf die Meßergebnisse. Für passives Eisen in chlorionenhaltiger Schwefelsäure gibt es kein unteres Grenzpotential, unterhalb dessen kein Lochfraß eintritt, wie es z.B. für Chromstähle gefunden wurde[4]. Man könnte allenfalls das Fladepotential als ein derartiges Grenzpotential bezeichnen, denn im aktiven Bereich bleiben die in dieser Arbeit benutzten Chlorionengehalte ohne Einfluß auf das elektrochemische Verhalten des Eisens. Auf diese und andere Befunde, die mit dem Lochfraß in Verbindung stehen, wird demnächst an anderer Stelle[3] ausführlich eingegangen werden. Der fehlende Potentialeinfluß deutet darauf hin, daß der Startvorgang der Lochbildung chemischer, nicht elektrochemischer Natur ist. Das Wachstum der Löcher wird durch das Elektrodenpotential nicht beeinflußt, weil die Stromdichte in der kreisförmigen Schnittfläche der Lochwandungen mit der Elektrodenoberfläche und somit auch die Auflösungsstromdichte in den Lochfraßstellen einen konstanten, potentialunabhängigen Wert hat. Seine Größe von etwa 100 mA/cm² läßt einen Vergleich mit dem Plateau der Stromspannungskurve des Eisens, das unterhalb des Fladepotentials liegt, zu. Vielleicht wird wie dort auch die Auflösungsstromdichte an den Lochfraßstellen durch eine Schicht leichtlöslicher Korrosionsprodukte, etwa $FeSO_4$, festgelegt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

---

[4] C. Carius, Métaux Corros. Ind. XXXIII (1958) 6.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 121–142 (1959)

Über das thermodynamische Verhalten von Kunstharz-Kationenaustauschern bei der Wasseradsorption

Von

G. Dickel, H. Degenhart, K. Haas und J. W. Hartmann

Mit 17 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. 12. 58)

Die thermodynamischen Funktionen der Wasseradsorption von Polystyrolsulfonsäure-Austauscherharzen verschiedenen Vernetzungsgrades und des Phenol-Naphthalin-Sulfonsäureaustauschers PN wurden für die Alkaliformen der Harze mit Hilfe kalorimetrischer und isopiestischer Messungen bestimmt. Bei den Polystyrolharzen erkennt man die Abhängigkeit der thermodynamischen Funktionen, insbesondere der Enthalpie, vom Vernetzungsgrad. Die letzteren weisen auch charakteristische ausgeprägte Stufen der Enthalpie und Entropie bei der Aufnahme von je einem Wassermolekül pro Ion auf, während beim PN-Austauscher diese Erscheinung weniger ausgeprägt ist und immer bei der Adsorption von je 2 oder 4 Wassermolekülen pro Ion auftritt. Dieses unterschiedliche Verhalten des PN-Austauschers wird durch die Annahme einer Wasserstoff-Brückenbindung zwischen der Sulfonsäuregruppe und der phenolischen OH-Gruppe erklärt.

Einführung

Mit der vorliegenden Arbeit verfolgen wir das Ziel, auf Grund thermodynamischer Messungen Aufklärung über das Verhalten der Ionen im Austauscher, insbesondere aber über die Wechselwirkung mit dem aufgenommenen Wasser zu erhalten. Untersuchungen dieser Art waren bereits von Glückauf und Kitt[1] angestellt worden. Im Gegensatz dazu haben wir uns zur Ermittlung der thermodynamischen Funktionen der kalorimetrischen Messung bedient, die wesentlich genauere Ergebnisse liefert als die Berechnung der Wärmetönung aus isopiestischen Messungen.

[1] E. Glückauf und G. P. Kitt, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 228, (1955) 332.

Experimentelles

Material

Bei den Untersuchungen gelangten sowohl Kondensations- als auch Polymerisationsharze zur Anwendung. Bei den letzteren handelte es sich um Polystyrol-Sulfonsäure-Austauscher mit verschiedenem Vernetzungsgrad (2%, 6%, 8% und 10% Divinylbenzol), bei dem ersteren um Levatit PN, einem Phenol-Naphthalin-Kondensationsprodukt mit Sulfonsäure- und Hydroxylgruppen. Alle Austauscher wurden uns von den Bayerwerken, Leverkusen, zur Verfügung gestellt. Die Korngröße lag bei den kugelförmigen Polystyrolaustauschern zwischen 0,1 und 1 mm, während sie bei dem granulierten Naphthalinaustauscher im Mittel 0,5 mm betrug.

Vorbehandlung der Austauscher

Die Harze wurden in Beladungssäulen mit 2 n Salzsäure regeneriert, und zwar so lange, bis im Auslauf chemisch keine Alkali- und Eisenionen mehr nachweisbar waren. Dann wurden die Austauscher mit dest. Wasser gewaschen und anschließend mit der 2 n-Chlorid-Lösung des zur Beladung kommenden Ions behandelt, bis der Auslauf neutral war. Um die Vollbeladung zu gewährleisten, wurde mit großem Überschuß an Chloridlösung gearbeitet.

Der Beladungswert, d. h. die Anzahl mVal Metallion pro Gewichtseinheit der trockenen Austauscherprobe wurde durch Neutralisation der *H*-beladenen Probe mit der betreffenden Lauge oder durch gravimetrische Alkalibestimmung ermittelt. Bei den nicht glühbeständigen Kationen NH_4^+ und $N(CH_3)_4^+$ wurde eine Kjeldahl-Stickstoffbestimmung vorgenommen. Die gefundenen Beladungswerte zeigten eine geringe Zunahme mit dem Ionenradius für den PN-Austauscher.

Tabelle 1. *Beladungswerte in mVal pro g trockener Austauscher bei Levatit PN*

H	*Li*	*Na*	*K*	*Cs*	NH_4	$N(CH_3)_4$
1,8	1,84	1,84	1,88	1,94	1,90	1,83

Für die Polystyrolharze ergab sich ein Beladungswert von 5,25. Die Abhängigkeit vom Ionenradius war sehr gering.

Isopiestische Methode

Die Wasseradsorptions-Isothermen der Austauscherharze wurden mittels einer isopiestischen Methode aufgenommen. Bekanntlich stellt sich über gesättigten Salzlösungen oder über Schwefelsäure

bestimmter Konzentration bei konstanter Temperatur ein fester Wasserdampfpartialdruck p ein. Setzt man die Austauscherharze bei ebenfalls konstanter Temperatur diesem Partialdruck p aus, so adsorbieren sie so viel Wasser, bis sich im Austauscherkorn derselbe Dampfdruck eingestellt hat.

Zur experimentellen Durchführung bringt man die einzelnen Austauscherproben in Klimostaten. Das sind Gefäße, in denen Temperatur und Feuchtigkeit konstant gehalten werden. Als solche dienten acht Glasexsiccatoren, die in ihrem Innern je eine Schale mit der betreffenden gesättigten Salzlösung besaßen und die in einen großen Wasserthermostaten eingetaucht werden konnten, der die Versuchstemperatur von 25 °C auf ± 0,1 °C genau konstant hielt. In jedem Exsiccator befanden sich 7 Wägeglasuntersätze mit Glasschliff, in denen in dünner Schicht Austauscherproben von je 5 bis 10 g lagen. Alle Exsiccatoren wurden mittels Ölpumpe evakuiert. Bei 25 °C wurden die von STOKES und ROBINSON[2] angegebenen Salzlösungen und deren Dampfdrucke verwendet, die in Tab. 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2. *Dampfdrucke über gesättigten Lösungen bei 25° C*

$NaOH$	$p/p_0 = 0{,}070$	$NaBr$	$p/p_0 = 0{,}577$
$LiCl$	0,111	KBr	0,807
$MgCl_2$	0,333	KNO_3	0,925
K_2CO_3	0,428	$K_2Cr_2O_7$	0,980

Daneben wurden auch die Isothermen bei 0 °C aufgenommen. Zur Aufrechterhaltung dieser Thermostatentemperatur wurde ein Kühlaggregat verwendet, das eine Konstanz von 0° ± 0,1 °C erreichte. Die Dampfdrucke der bei 0 °C verwendeten Salzlösungen entstammten einer Arbeit von WEXLER und HASEGAWA[3]. Sie sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Dampfdrucke über gesättigten Lösungen bei 0° C*

$(COOH)_2/(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	$p/p_0 = 0{,}083$	K_2CO_3	$p/p_0 = 0{,}434$
$LiCl$	0,134	$Mg(NO_3)_2$	0,620
CH_3COOK	0,232	$NaCl$	0,773
$MgCl_2$	0,354	KNO_3	0,968

Die hier angegebenen Werte waren nach dem Taupunktsverfahren gewonnen und stimmten mit den Werten anderer Autoren auf 2,5% überein. Zur Steigerung der Genauigkeit wurde daher in unseren

[2] R. H. STOKES und R. A. ROBINSON, Ind. Engng. Chem. **41** (1949) 2015.
[3] A. WEXLER und S. HASEGAWA, J. Res. nat. Bur. Standards **53** (1954) 19.

Arbeiten neben der betreffenden Salzlösung noch eine Schale mit Schwefelsäure in die Klimakammern eingebracht und ebenfalls äquilibriert. Ihre Konzentration wurde nach Versuchsende durch Wägung und Titration bestimmt. Glückauf und Kitt[4] bestimmten die Dampfdrucke von 20 bis 65 molaler Schwefelsäure bei 25 °C nach einer bithermalen isopiestischen Methode und gaben außerdem die partielle molare Verdampfungswärme und die partielle Molwärme für Wasser in den Schwefelsäuren dieser Konzentrationen an, so daß man mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung und des Kirchhoffschen Satzes die Wasserdampfdrucke bei 0 °C berechnen kann. In unseren Arbeiten wurden zur Aufstellung der Adsorptionsisothermen bei 0 °C ausschließlich die so aus den isopiestischen Schwefelsäurekonzentrationen gewonnenen Dampfdruckwerte verwendet. Sie stimmten mit den Werten Wexlers auf durchschnittlich 2,5 % überein.

Nach Ablauf der für die Gleichgewichtseinstellung erforderlichen sechs bis acht Wochen wurden die Exsiccatoren dem Thermostaten entnommen und das Vakuum in ihnen durch trockene Luft aufgehoben. Dann wurden sie so schnell wie möglich geöffnet und die Wägegläseruntersätze mit bereit gehaltenen Schliffdeckeln verschlossen. Zu dieser ganzen Operation waren 2 bis 3 Minuten erforderlich. Die Wägungen wurden auf einer Analysenwaage mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,2 mg vorgenommen. Zur Bestimmung des Trockengewichtes der Austauscherproben wurde statt der Salzlösungen konzentrierte Schwefelsäure ($d = 1{,}84$) in die Exsiccatoren gebracht, evakuiert und nach 14 Tagen die Säure durch Phosphorpentoxyd ersetzt. Selbst bei mehrmaliger Erneuerung des P_2O_5 war nach vier Wochen noch keine Gewichtskonstanz erreicht. Die Gewichtsabnahme pro Woche bezogen auf den Wassergehalt der H-Form betrug immer noch 1 %. Daher wurden die Proben anschließend bei 80 °C im Vakuumofen bei 3 Torr innerhalb von 50 Stunden zu Ende getrocknet.

Die Abb. 1 bis 3 zeigen die Wasseradsorptionsisothermen bei 25 °C. Abszisse ist die Feuchtigkeit $f \doteq p/p_0$, Ordinate ist die pro Ionenpaar adsorbierte Anzahl von Wassermolekülen n, d. h. die Anzahl Mole Wasser pro Äquivalent Austauscher. Aus Abb. 1 ersieht man den Einfluß des Vernetzungsgrades (2 %, 6 %, 8 % und 10 % DVB) bei Na-beladenem Polystyrolsulfonsäure-Austauscher. Die schwächer vernetzten Formen nehmen bei höherem Feuchtigkeitsgehalt der äußeren Atmosphäre mehr Wasser auf als die stärker vernetzten. Das ist auf

[4] E. Glückauf und G. P. Kitt, Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 1074.

die Tatsache zurückzuführen, daß ein unter Druck stehendes System einen höheren Dampfdruck besitzt. In Abb. 2 sind die Isothermen für die *Li*- und *Na*-Form des Polystyrolaustauschers S 100 und in Abb. 3 die für den *H*-, *Li*-, *Na*-, NH_4-, *K*-, $N(CH_3)_4$- und *Cs*-beladenen PN-Austauscher dargestellt.

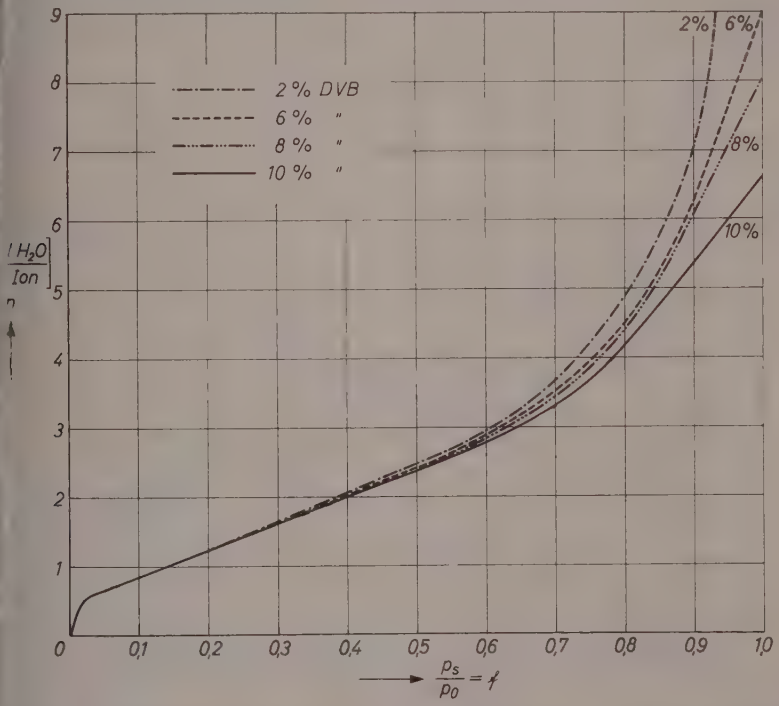


Abb. 1. Wasseradsorptionsisothermen von *Na*-beladenen Polystyrolaustauschern verschiedenen Vernetzungsgrades (2%, 6%, 8%, 10% DVB) bei 25°C

Kalorimetrische Messungen

Zur Bestimmung der Wärmetönung wurde ein Flüssigkeitskalorimeter verwendet. Als eigentliches Kalorimeter diente ein Dewar-Gefäß von etwa 500 ml Inhalt, das mit einem Messingdeckel unter Zwischenschaltung eines Gummiringes wasserdicht verschlossen werden konnte. Der Deckel besaß fünf Durchbohrungen, über denen Messingröhrchen von 5 cm Höhe aufgeschweißt waren. Durch die

ersten drei Rohre wurden ein Saugrührer, ein geeichtes Beckmann-Thermometer und ein konstanter Heizwiderstand eingeführt. Rohr vier diente zur Einbringung der Probesubstanzen, Rohr fünf zur Einführung eines Reagensglases, das, wenn nötig, mit flüssigem Stickstoff zwecks Kühlung der Kalorimeterflüssigkeit gefüllt werden konnte.

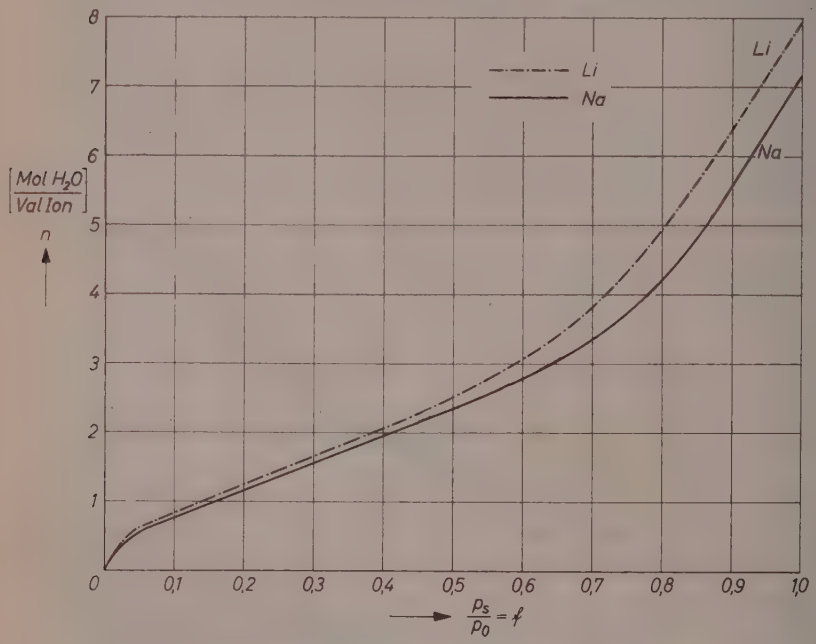


Abb. 2. Wasseradsorptionsisothermen für den S 100 in der *Na*- und *Li*-Form bei 25 °C

Das Kalorimetergefäß befand sich in einem Thermostaten, dessen Flüssigkeitsspiegel stets 2 cm unterhalb der oberen Rohröffnungen gehalten wurde. Die Thermostatentemperatur von 25 °C war während des Ablaufs der Messungen auf ± 0,01 °C genau konstant. Der Saugrührer aus Glas erhielt durch einen Synchronmotor eine konstante Drehzahl von 300 Umdrehungen in der Minute.

Zwecks Eichung wurde dem Kalorimeter auf elektrischem Wege eine genau bestimmbare Energiemenge zugeführt und der Temperaturanstieg mit einem geeichten Beckmann-Thermometer verfolgt, das eine Ablesung auf $^{2}/_{1000}$ °C gestattete. Eine konstante Spannung aus

einer Akku-Batterie von 12 Volt wurde an den Heizkörper konstanten und bekannten Widerstandes (52.5 ± 0.5 Ohm) gelegt. Der Eichstrom wurde mit einem Instrument der Güteklasse 0.2%, die Zeit des Stromdurchganges mit einer Stoppuhr auf ± 0.1 Sekunden genau bestimmt.

Die Durchführung der Messung verlief wie folgt: Das Kalorimetergefäß wurde zu etwa $^2/_3$ mit Wasser gefüllt und die speziell vorbehandelte Austauscherprobe in einem luftdicht verschlossenen Glasgefäß im

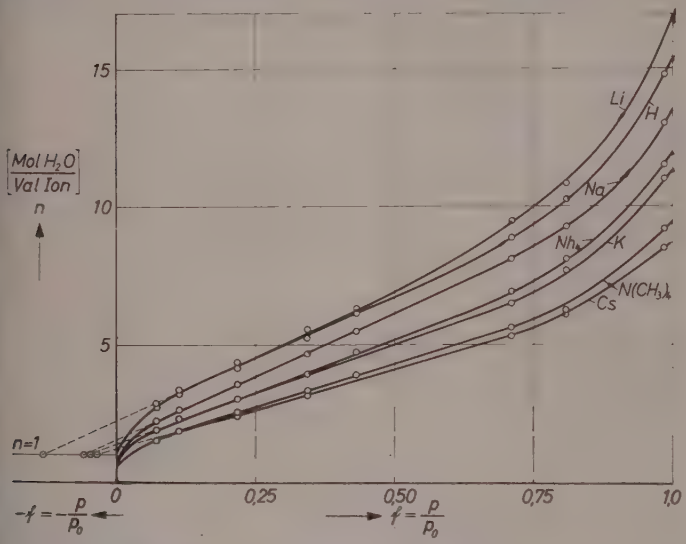


Abb. 3. Wasseradsorptionsisothermen des PN-Austauschers bei verschiedener Ionenbeladung: H, Li, Na, K, Cs, NH_4 und $N(CH_3)_4$ bei 25 °C

Thermostaten innerhalb von 30 Minuten auf 25 °C gebracht. Währenddessen wurde bereits die Vorperiode im Kalorimeter unter Rühren aufgenommen. Hatte sie konstanten Gang und war die Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit identisch mit der der Thermostatenflüssigkeit (25 °C), so begann die Hauptperiode. Die Meßprobe wurde aus dem Temperaturangleichungsgefäß durch das zum Einfüllen vorgesehene vierte Rohr des Kalorimeterdeckels mittels eines Papiertrichters rasch eingeführt. Der Temperaturanstieg wurde in Intervallen von 30 Sekunden beobachtet. Nach Abklingen der Hauptperiode wurde die Nachperiode aufgenommen, und zwar auch bis zur Konstanz des Temperaturganges. Um bei Hauptperiode und Eichung die gleichen

Bedingungen zu haben, wurde die Kalorimeterflüssigkeit durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff wieder auf die Ausgangstemperatur von 25 °C gebracht und sodann eine Eichung zwecks Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters durchgeführt.

Aus dem graphisch ermittelten Temperaturanstieg während der Hauptperiode und dem Wasserwert des Kalorimeters errechnet sich

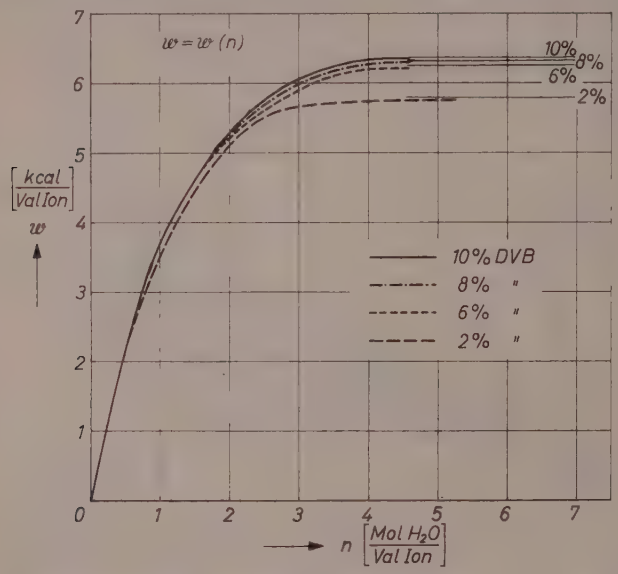


Abb. 4. Kalorimetrisch gemessene Adsorptionswärme $w(n)$ für Na-beladene Polystyrolaustauscher verschiedenen Vernetzungsgrades (2%, 6%, 8%, 10% DVB) in Abhängigkeit von der je Ionenpaar aufgenommenen Anzahl von Wassermolekülen, $w = w(n)$

dann nach der üblichen Weise die bei der Reaktion freigewordene Wärmemenge. Sie wird im folgenden auf die Menge der im Austauscher enthaltenen Ionen bezogen und in kcal pro Val Ionen angegeben.

Für das Folgende ist, wie wir sehen werden, die differentielle Enthalpie von Interesse, die man aus dem Verlauf der Wärmetönung in Abhängigkeit von der aufgenommenen Molzahl an Wasser ermitteln kann. Um diese Kurve zu gewinnen, ermitteln wir die partiellen Wärmetönungen, die frei werden, wenn wir Austauscherproben verschiedenen Feuchtigkeitsgehaltes in unserem Kalorimeter abreagieren lassen. Bezeichnen wir die so gemessenen Werte mit $w'(n)$, und ist W_I die

integrale Wärmetönung, die auftritt, wenn wir einen vollständig getrockneten Austauscher bis zur Sättigung aufquellen lassen, so erhalten wir die gesuchte partielle Wärmetönung aus der Gleichung:

$$w(n) = W_I - w'(n). \tag{1}$$

In den Abb. 4 bis 6 sind die Quellungswärmen als Funktion der vom Austauscher aufgenommenen Molzahl an Wasser pro Austauscheräquivalent dargestellt. Abb. 4 zeigt die Quellungswärme *Na*-beladener

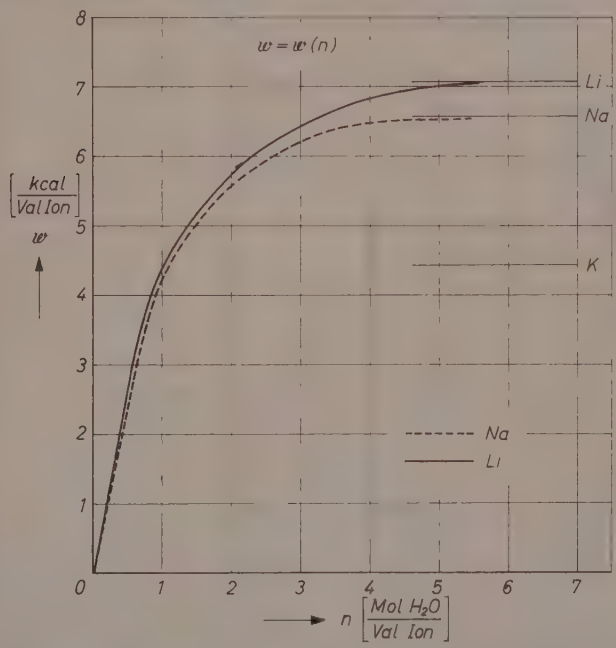


Abb. 5. Adsorptionswärme $w(n)$ des Polystyrolaustauschers S 100 in der *Na*- und *Li*-Form in Abhängigkeit von der pro Ionenpaar aufgenommenen Anzahl von Wassermolekülen, $w = w(n)$

Polystyrolaustauscher verschiedenen Vernetzungsgrades (2%, 6%, 8% und 10% DVB). Der Einfluß des Vernetzungsgrades ist deutlich zu sehen, und zwar unterscheiden sich die integralen Quellungswärmen stark vernetzter Austauscher um 0,5 bis 0,6 kcal/Val von denen schwach vernetzter. Abb. 5 stellt die Quellungswärmen für den *Li*- und *Na*-beladenen Polystyrolaustauscher S 100, Abb. 6 die für den *H*-, *Li*-, *Na*-, *Rb*-, *Cs*- und *K*-beladenen PN-Austauscher dar.

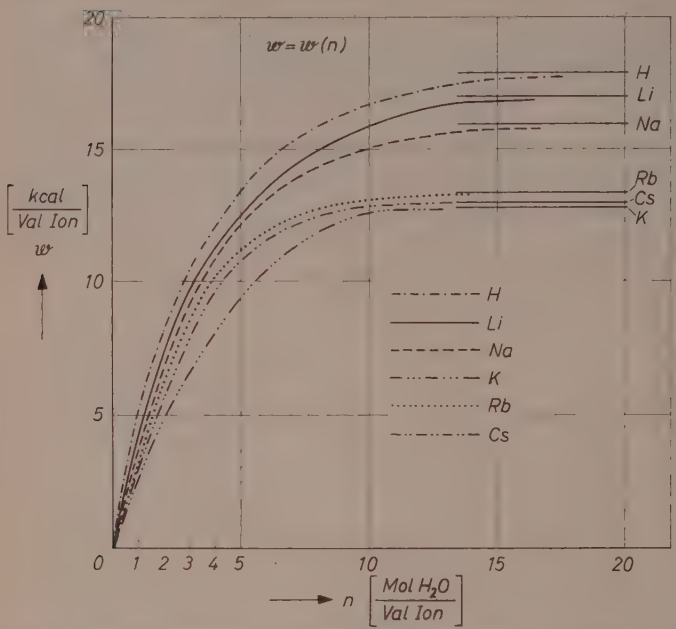


Abb. 6. Adsorptionswärme w für den PN-Austauscher in der H-, Li-, Na-, Rb-, Cs- und K-Form als Funktion von n, $w = w(n)$

Ergebnisse

a) Differentielle freie Enthalpie der Quellung

Bei der isopiestischen Aufnahme der Wasseradsorptionsisothermen handelt es sich um einen isobaren und isothermen Vorgang. Das geeignete thermodynamische Potential zu dessen Behandlung ist die freie Enthalpie G. Für die freie Enthalpie G_x der Austauscherphase im Gleichgewicht mit dem Wasserdampfdruck p gilt:

$$RT \ln p/p_0 = G_x - G_{x,0} = \Delta G \tag{2}$$

Mit p_0 wird der Normalzustand bezeichnet, auf den auch G_0 bezogen wird und der identisch ist mit dem Dampfdruck über reinem Wasser. p/p_0 entspricht dann der Feuchtigkeit f. Der Index x bezieht sich auf das Kation.

In den Abb. 7 und 8 ist die differentielle freie Enthalpie der Wasseradsorption in kcal pro Mol H_2O als Funktion der Anzahl adsorbierter Mole Wasser je Austauscheräquivalent aufgetragen, und zwar bei 25 °C.

Abb. 7 zeigt diese Funktion für den *Na*- und *Li*-beladenen Polystyrolaustauscher S 100, Abb. 8 für den *H*-, *Na*-, *K*- und *Cs*-beladenen PN-Austauscher.

b) Differentielle Enthalpie der Quellung

Von weit größerem Interesse als die Quellungswärmen $w(n)$ sind die differentiellen Wärmetönungen, die durch Anlagerung eines Moles H_2O an ein Grammäquivalent Metallion mit schon vorhandenem

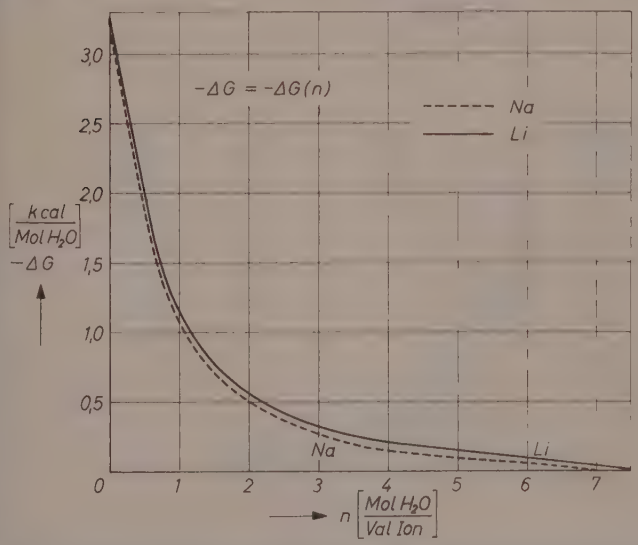


Abb. 7. Differentielle freie Enthalpie $-\Delta G$ der Wasseradsorption in Abhängigkeit von der Anzahl aufgenommener Wassermoleküle je Ionenpaar. *Na*- und *Li*-Form des Polystyrolsulfonsäure-Austauschers S 100 bei 25 °C, $-\Delta G = -\Delta G(n)$

Hydratwassergehalt, d.h. mit bestimmtem Quellungsgrad in Freiheit gesetzt werden. Die differentielle Enthalpie stellt also die Wärmetönung bei der Aufnahme eines Moles Wasser in einem Zustand konstanten Quellwassergehaltes dar. Man erhält sie aus den kalorimetrisch ermittelten Quellungswärmekurven $w(n)$ durch Bildung des Differentialquotienten:

$$-\Delta H = \frac{d\,w(n)}{d\,n}\ [\text{kcal/Mol } H_2O]\,. \tag{3}$$

In den Abb. 9 bis 11 sind die graphisch aus den Abb. 4 bis 6 ermittelten Funktionen der differentiellen Enthalpie aufgezeichnet, und zwar in Abhängigkeit von der je Ionenpaar adsorbierten Anzahl n von Wassermolekülen. Im einzelnen stellt Abb. 9 diese Funktion für Na-beladene Polystyrolaustauscher verschiedenen Vernetzungsgrades (2%, 6%, 8% und 10% DVB) dar, Abb. 10 für den Na- und Li-beladenen Polystyrolaustauscher S 100 und Abb. 11 für den H-, Li-, K- und Na-beladenen PN-Austauscher.

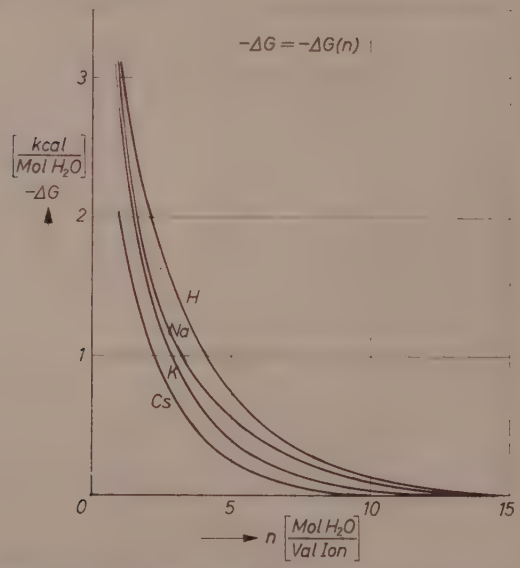


Abb. 8. Differentielle freie Enthalpie $-\Delta G$ der Wasseradsorption bei 25 °C des in den Beladungsformen H, Na, K und Cs vorliegenden PN-Austauschers in Abhängigkeit von der je Ionenpaar adsorbierten Anzahl n von Wassermolekülen, $-\Delta G = -\Delta G(n)$

Neben dieser Methode, die kalorimetrische Daten verwendet, wurde noch eine zweite Methode angewandt, nämlich die Ermittlung dieser Funktion aus der Temperaturabhängigkeit der Wasseradsorption bzw. des Dampfdrucks. Mit den beiden Temperaturen $T_1 = 273{,}2\,°\mathrm{K}$ und $T_2 = 298{,}2\,°\mathrm{K}$ gilt hier:

$$-\Delta H = -R\,\frac{T_1\,T_2}{T_2 - T_1}\,[\ln(p/p_0)_{T_1} - \ln(p/p_0)_{T_2}]\,[\mathrm{kcal/Mol}\,H_2O]. \quad (4)$$

Man betrachtet dabei diejenigen Feuchtigkeiten, die nötig sind, um bei beiden Temperaturen den gleichen Wassergehalt n herzustellen. Die mittels Formel (4) punktweise errechneten differentiellen Enthalpien sind in Abb. 12 für den H-, Na-, K- und Cs-beladenen PN-Austauscher dargestellt.

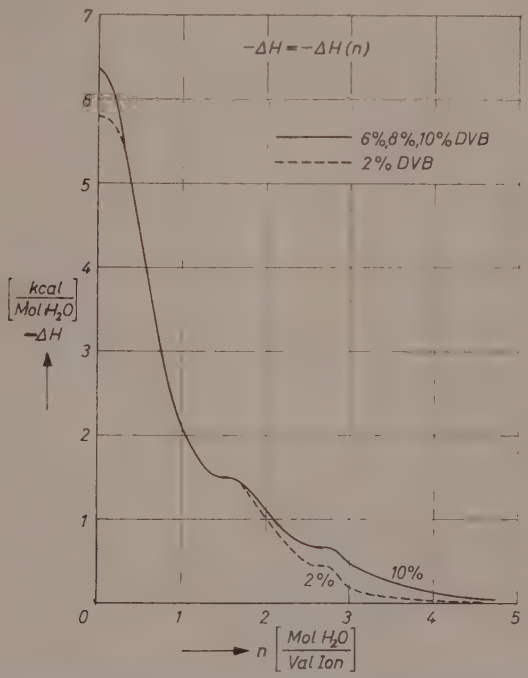


Abb. 9. Differentielle Enthalpie $-\Delta H$ der Wasseradsorption für Na-beladene Polystyrolaustauscher verschiedenen Vernetzungsgrades (2%, 6%, 8% 10% DVB) in Abhängigkeit von der Anzahl aufgenommener Wassermoleküle je Ionenpaar, $-\Delta H = -\Delta H(n)$

Diskussion zu den Abbildungen 9 bis 12

Der Einfluß des Vernetzungsgrades geht aus Abb. 9 hervor. Während bei den Vernetzungsgraden 6%, 8% und 10% DVB keine Unterscheidung der einzelnen Kurven möglich ist, fällt der 2% vernetzte Austauscher aus diesem allgemeinen Kurvenverlauf heraus.

Wie die Abb. 9 bis 11 zeigen, liefert die endliche Steigung der Tangente an die Kurven $w(n)$ bei $n = 0$ endliche Anfangswerte von

$-\Delta H$ auf der Ordinate. Sie liegen im Bereich von 3 bis 7 kcal/Mol H_2O. Bei den Polystyrolaustauschern (Abb. 9 und 10) zeigen die Kurven außer der Stufe von $-\Delta H$ zwischen $n = 0$ und $n = 0{,}3$ auch in einem engen Bereich um $n = 1{,}5$ und $n = 2{,}5$ fast konstante $-\Delta H$-Werte und somit prägnante Stufen. Aus diesem stufenhaften Absinken der

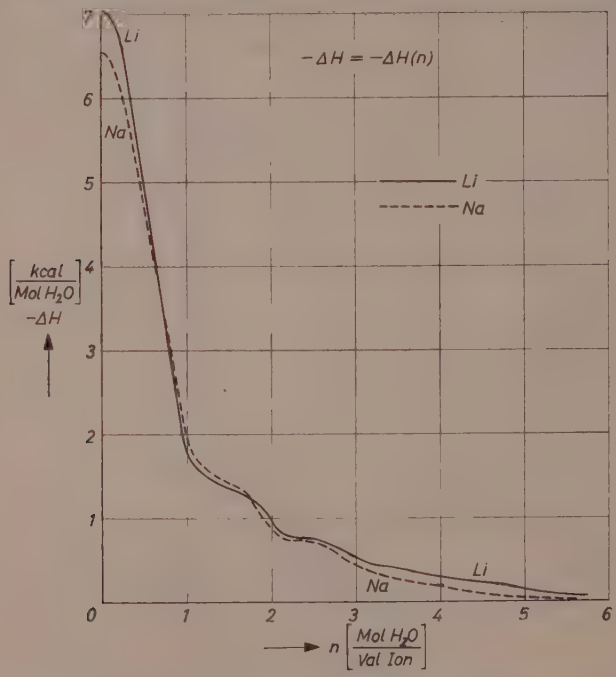


Abb. 10. Differentielle Enthalpie $-\Delta H$ der Wasseradsorption für den *Li*- und *Na*-beladenen Polystyrolaustauscher S 100 als Funktion von n, $-\Delta H = -\Delta H(n)$

differentiellen Enthalpie haben Glückauf und Kitt[1] einen speziellen Wasseranlagerungsmechanismus für Polystyrolsulfonsäure-Austauscher gefolgert. Für wachsende n-Werte (ab $n = 5$) geht $-\Delta H$ gegen Null.

Im Gegensatz hierzu zeigt der PN-Austauscher in Abb. 11 nur eine ganz schwach ausgeprägte Abstufung der differentiellen Hydratationsenthalpie. In Abb. 12 ist die differentielle Enthalpie für den *H*-, *Na*-, *K*- und *Cs*-beladenen PN-Austauscher dargestellt, wie sie sich aus Formel (4) errechnet. Hier ist in der Umgebung von $n = 5$ eine deut-

liche Abstufung zu erkennen. Diese zweite Methode liefert aber weniger brauchbare Ergebnisse, da die Temperaturabhängigkeit der Wasseradsorption nur sehr gering ist. Kalorimetrische Messungen sind im Vergleich dazu wesentlich genauer.

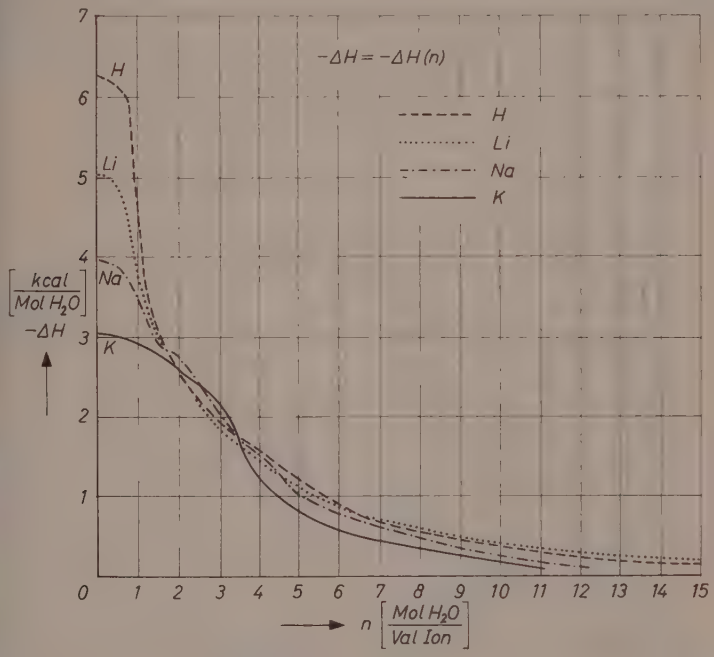


Abb. 11. Differentielle Enthalpie $-\Delta H$ der Wasseradsorption in Abhängigkeit von der Anzahl aufgenommener Wassermoleküle je Ionenpaar, H-, Li-, Na- und K-Form des PN-Austauschers, $-\Delta H = -\Delta H(n)$

c) Differentielle Entropie der Quellung

Aus den bekannten Werten für $-\Delta H$ und $-\Delta G$ läßt sich mittels der Formel:

$$-\Delta S = \frac{-\Delta H - (-\Delta G)}{T} \tag{5}$$

$-\Delta S$ als Funktion der je Ionenpaar adsorbierten Anzahl von Wassermolekülen bestimmen. $-\Delta S$ wird in cal pro Mol H_2O und pro °K angegeben.

In den Abb. 13 bis 16 sind die so berechneten Entropiekurven dargestellt. Abb. 13 zeigt die differentielle Entropie von *Na*-beladenen Polystyrolaustauschern verschiedenen Vernetzungsgrades (2%, 6%,

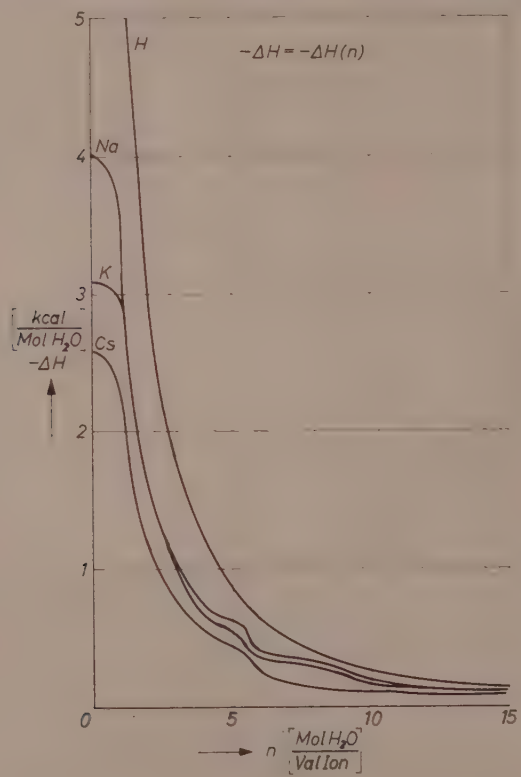


Abb. 12. Differentielle Enthalpie $-\Delta H$ der Wasseradsorption als Funktion von n berechnet nach Formel (4). *H*-, *Na*-, *K*- und *Cs*- Form des PN-Austauschers, $-\Delta H = -\Delta H(n)$

8% und 10% DVB) als Funktion von n. Abb. 14 stellt die gleiche Funktion für den *Na*- und *Li*-beladenen Polystyrolaustauscher S 100, Abb. 15 die für den *H*-, *Li*-, *Na*- und *K*-beladenen PN-Austauscher dar. Abb. 16 endlich zeigt die für den *H*-, *K*-, *Na*- und *Cs*-beladenen PN-Austauscher nach Methode 2 erhaltenen differentiellen Entropien.

Diskussion der Diagramme 13 bis 16

Der Einfluß des Vernetzungsgrades auf die Entropiekurven geht aus Abb. 13 hervor. Während für die Vernetzungsgrade 6%, 8% und 10% DVB die Kurven wiederum sehr wenig voneinander abweichen, fällt der 2% vernetzte Austauscher aus diesem allgemeinen Kurvenverlauf heraus. Die Aufspaltung der Kurven beginnt bei $n = 2$. Die

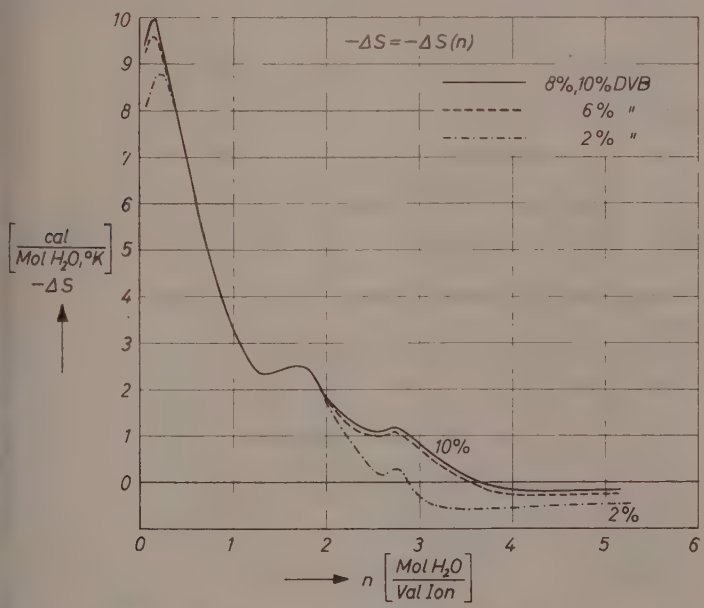


Abb. 13. Differentielle Entropie $-\Delta S$ der Wasseradsorption für Na-beladene Polystyrolaustauscher verschiedenen Vernetzungsgrades (2%, 6%, 10% DVB) in Abhängigkeit von der Anzahl aufgenommener Wassermoleküle je Ionenpaar, $-\Delta S = -\Delta S(n)$

Entropiekurven der Polystyrolaustauscher zeigen ein ganz charakteristisches Aussehen. Wie ein Vergleich der Abb. 13 und 14 mit den Abb. 9 und 10 zeigt, treten bei den Styrolharzen in den Entropienkurven noch stärkere Abstufungen als in den Enthalpiekurven auf. Ausgeprägte Stufen liegen bei $n = 0{,}5$, $n = 1{,}5$ und $n = 2{,}5$. Diese Stufen bedeuten schrittweise verlaufende Hydratation.

Die differentielle Entropie setzt sich additiv aus drei Anteilen zusammen: Aus der positiven Mischungsentropie, der negativen

Quellungsentropie (Dehnungsentropie) und der negativen Orientierungsentropie. Letztere kommt dadurch zustande, daß die eintretenden Wassermoleküle sich nicht statistisch verteilen, sondern orientierte Hydrathüllen bilden, ein Effekt, der bei niedrigem Wassergehalt

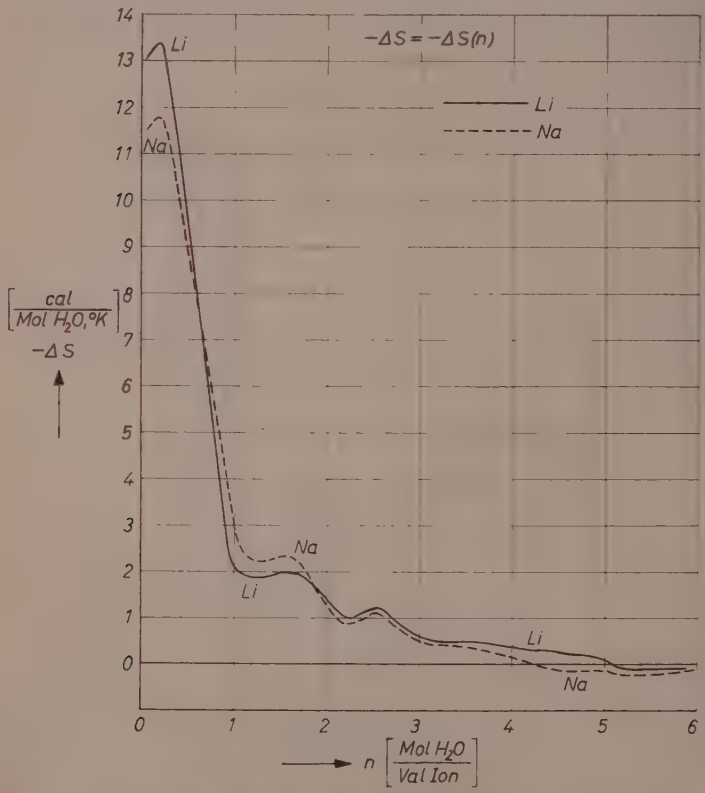


Abb. 14. Differentielle Entropie $-\Delta S$ der Wasseradsorption als Funktion von n. Li- und Na-Form des Polystyrolsulfonsäure-Austauschers S 100, $-\Delta S = -\Delta S(n)$

besonders gut ausgeprägt ist. Da die Orientierungsentropie bei kleinen n dem Betrag nach überwiegt, sind die experimentellen ΔS-Werte stets negativ, und zwar um so stärker negativ, je niedriger der Wassergehalt ist.

Wie die Abb. 13 und 14 zeigen, liegt bei den Styrolharzen eine ganz ausgeprägte Orientierungsentropie vor, die mit der Anlagerung je eines

Wassermoleküls sprunghaft kleiner wird. Man muß also annehmen, daß das erste Wassermolekül am stärksten gebunden und erst nach erfolgter Absättigung aller Ionenpaare ein zweites Wassermolekül angelagert wird. Dieses zweite Wassermolekül wird jedoch wesentlich schwächer

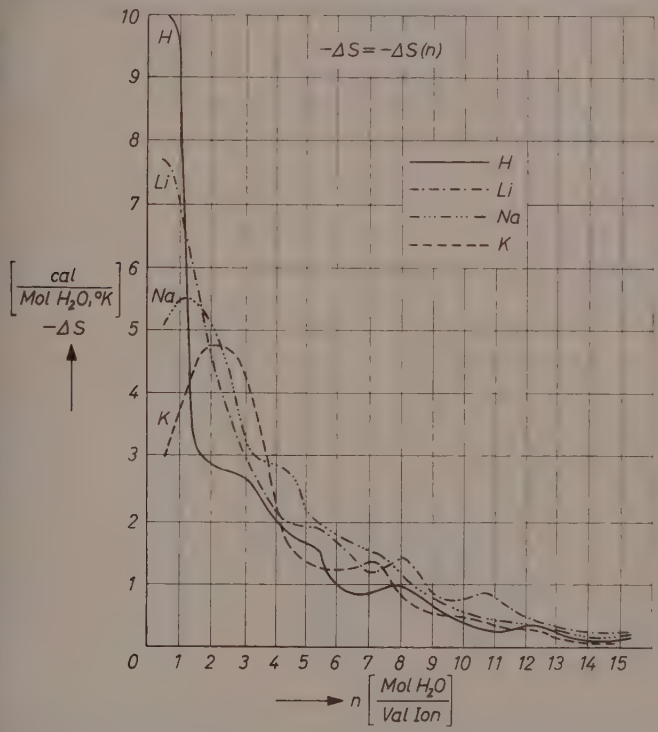


Abb. 15. Differentielle Entropie $-\Delta S$ der Wasseradsorption für den H-, Li-, Na- und K-beladenen PN-Austauscher in Abhängigkeit von der je Ionenpaar aufgenommenen Anzahl von Wassermolekülen, $-\Delta S = -\Delta S(n)$

gebunden als das erste. Nach der Aufnahme des dritten oder vierten Moleküls H_2O ist die starke Wasseraffinität offenbar abgesättigt.

Ganz ähnliche Beobachtungen stufenartiger Entropieänderung haben Glückauf und Kitt[1] bei Polystyrolaustauschern geringerer Vernetzung (0,5% DVB) gemacht. Aus dem charakteristischen, stufenartigen Verlauf der differentiellen Enthalpie und der differentiellen Entropie, aus der Gestalt der Adsorptionsisothermen sowie aus den

Enthalpiewerten, besonders des NH_4-beladenen Harzes, folgerten sie einen speziellen Wasseranlagerungsmechanismus. Demzufolge geht das erste Wassermolekül zum Anion, das zweite zum Kation und alle weiteren auch zum Kation. Stellt man das Reaktionsschema hierfür auf, so gelangt man unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zu

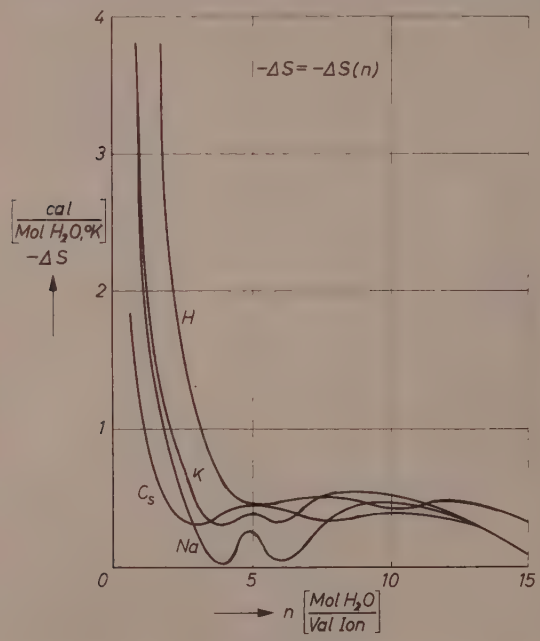


Abb. 16. Differentielle Entropie $-\Delta S$ der Wasseradsorption des H-, Na-, K-, Cs-beladenen PN-Austauschers in Abhängigkeit von der je Ionenpaar adsorbierten Anzahl n von Wassermolekülen berechnet aus der Temperaturabhängigkeit der Wasseradsorption, $-\Delta S = -\Delta S(n)$

einer 3konstantigen Formel für die Adsorptionsisothermen[1]. Unsere Styrolaustauscher waren bedeutend stärker vernetzt (2% bis 10% DVB) als diejenigen Glückaufs. So traten zwar quantitative, aber keine qualitativen Unterschiede auf.

Im Vergleich zu den Styrolaustauschern weist aber der PN-Austauscher, ein sulfuriertes Naphthalin-Phenol-Kondensationsprodukt, ein abweichendes Verhalten auf, und zwar zeigt er drei charakteristische Anomalitäten: Die erste Abweichung ergibt sich beim Studium der

stufenartigen Entropieänderung, die zweite bei der Diskussion der Adsorptionsisothermen nach der BET-Methode und die dritte bei Betrachten der Abhängigkeit der Orientierungsentropie vom Wassergehalt.

Anomalität 1 ergibt sich aus Abb. 15 und 16. Auch der PN-Austauscher zeigt eine stufenartige Entropieänderung. Allerdings sind bei ihm die Sprünge nicht so scharf ausgeprägt wie bei den Styrolharzen. Das ist einesteils auf eine Meßtechnik geringerer Genauigkeit zurückzuführen, andernteils liegt es wohl in der bifunktionellen Natur des PN begründet. Man kann aber deutlich erkennen, daß ein Sprung immer nach der Aufnahme von 2 oder 4 Wassermolekülen auftritt, während beim S 100 jeweils nach der Aufnahme eines Wassermoleküls ein Sprung auftritt. Die 2. Anomalie erhält man aus folgendem: Wie GLÜCKAUF gezeigt hat, kann man den S-förmigen Verlauf der Adsorptionsisothermen mit der BET-Methode erklären. Nach dieser Vorstellung sollte die geradlinig verlängerte Fortsetzung des mittleren Kurvenstückes die Ordinatenachse bei 1 treffen. Daß dies bei dem in Abb. 2 dargestellten Polystyrolsulfonsäure-Austauscher nicht der Fall ist, ist wohl darauf zurückzuführen, daß der Austauscher im „trockenen" Zustand noch eine geringe Wassermenge enthält, die nur schwer zu entfernen ist. Immerhin treffen aber die Verlängerungen der zu den beiden verschiedenen Beladungsformen gehörigen Kurven ziemlich genau in einem Punkt auf der Abszissenachse zusammen. Das ist bei dem in Abb. 3 dargestellten PN-Austauscher nicht der Fall. Führt man aber, wie es in Abb. 3 dargestellt ist, die geradlinigen Verlängerungen der verschiedenen Adsorptionsisothermen bis zu ihrem Schnittpunkt mit dem Ordinatenwert 1 weiter, so liegt dieser im Gebiet „negativer Feuchtigkeit". Betrachtet man drittens in Abb. 15 die Abhängigkeit der differentiellen Entropie vom Wassergehalt, so erkennt man, daß die erste Stufe der Orientierungsentropie gegenüber derjenigen beim S 100 stark verkleinert ist. Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Austauschersorten kann nur in deren Bindungszustand begründet liegen. Folgende Modellvorstellungen erweisen sich als geeignet zur Erklärung dieser drei Anomalien.

Die Sulfonsäuregruppe des Polystyrolaustauschers weist eine ungesättigte schwache VAN DER WAALsche Restvalenz auf, an der sich das 1. Wassermolekül anlagert (Abb. 17a). Beim PN-Austauscher muß dagegen eine Wasserstoffbrücke zu einer phenolischen *OH*-Gruppe angenommen werden (Abb. 17b). Die im PN-Austauscher vorhandene

phenolische *OH*-Gruppe übernimmt die Rolle der *OH*-Gruppe des ersten angelagerten Wassermoleküls, ohne dabei selbst einen Dampfdruck zu besitzen. Auf diese Weise erklärt sich Anomalie 2, nämlich die in den negativen Bereich verschobenen Schnittpunkte der verlängerten Adsorptionsisothermen mit dem Ordinatwert 1. Ebenfalls erklärt sich hierdurch die Abweichung 3, d.h. der Wegfall der ersten Stufe der Orientierungsentropie. Die Wasserstoff-Brückenbindung erklärt aber auch die geringere Affinität zum Wasser. Um die Bindung zu lockern, sind nunmehr zwei Wassermoleküle erforderlich (Anomalie 1). Ein einzelnes Molekül findet jetzt offenbar keinen Angriffspunkt mehr.

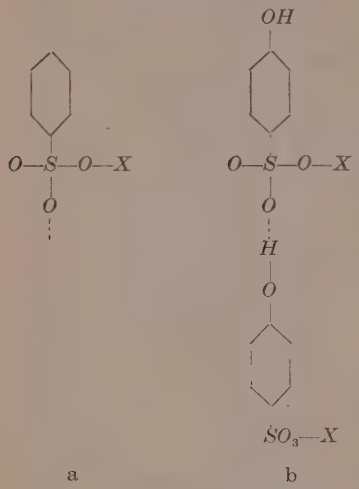


Abb. 17.
a) Bindung im Polystyrolsulfonsäureaustauscher.
b) Bindung im Phenol-Naphthalin-Sulfonsäureaustauscher

Auf Grund derartiger thermodynamischer Messungen kann man zu einem tieferen Einblick in die Bindungsverhältnisse der Ionen und des Wassers im Austauscher gelangen. Gegenwärtig sind wir dabei, unsere Untersuchungen nach der hier dargestellten Methodik, aber mit genaueren Meßapparaturen, auf weitere Austauscher auszudehnen.

Dem Fonds der Chemie danken wir für die Mittel, die uns die Durchführung der Arbeit ermöglichten, und der eine von uns (J. W. H.) für ein Stipendium. Den Bayerwerken Leverkusen sind wir für die Überlassung von Austauschern zu Dank verpflichtet.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 143—149 (1959)

Modellbetrachtungen zum Problem der Kondensation in der statistischen Theorie der Materie*

Von

H. Hartmann

(Eingegangen am 2. 1. 59)

Zusammenfassung

Für ein eindimensionales System mit nicht einfach paaradditiver Energiefunktion wird der Konfigurationsanteil der Zustandssumme berechnet und gezeigt, daß die pV-Isotherme, die bei geringen Dichten wie die des idealen Gases verläuft, von einem charakteristischen Volumwert an nach unten hin ein endlich langes streng horizontales Stück aufweist, das den Druckverlauf im Kondensationsintervall beschreibt. Schließlich wird eine allgemeine Integraldarstellung für die am Kondensationspunkt nicht analytische Zustandssumme angegeben.

Es ist bekannt, daß eindimensionale Systeme, deren potentielle Energie sich aus Paarbeiträgen zusammensetzt, keine Kondensation zeigen, daß es also bei ihnen unter keinen Umständen pV-Isothermen gibt, die über einen endlichen Volumenbereich streng horizontal verlaufen, so daß in diesem Bereich der Druck vom Volumen unabhängig wäre[1]. Daraus folgt natürlich nicht, daß Kondensation bei eindimensionalen Systemen überhaupt nicht auftreten kann. Wenn man, wie wir es hier tun wollen, vom Typ der paaradditiven Energiefunktionen abgeht, entfernt man sich scheinbar von den physikalisch interessanten Systemen. Es sind aber, wie wir zeigen können, durchaus physikalische Systeme angebbar, deren Energiefunktion der Funktion des hier zu behandelnden eindimensionalen Falles in guter Näherung entspricht. Davon abgesehen scheinen uns die folgenden Überlegungen

---

* Den Kollegen von der University of Chicago in Dankbarkeit für ihre Gastfreundschaft gewidmet.

[1] Siehe H. Hartmann, Z. Naturforsch. 3a (1948) 617; A. Münster, Statistische Thermodynamik, Berlin 1956, S. 237ff.

interessant zu sein, weil sie in mathematisch sehr übersichtlicher Weise zur ganzen Kondensationsisotherme (und nicht nur zu einem Zweig derselben) führen. Insofern handelt es sich um Modellbetrachtungen, die für die Lösung der allgemeinen Probleme von Nutzen sein können.

Wir betrachten ein lineares Gitter mit V äquidistanten Plätzen, auf die N Moleküle ($N \leq V$) zu verteilen sind. $F = V - N$ nennen wir das freie Volumen des Systems. Eine bestimmte Verteilung der N Moleküle nennen wir eine Konfiguration. Bei der Bildung des Konfigurationsanteils der Zustandsumme

$$\sigma = \Sigma e^{-\beta\varepsilon} \qquad \beta = \frac{1}{kT} \tag{1}$$

ist über alle Konfigurationen zu summieren. ε ist die potentielle Energie des Systems. ε ist von Konfiguration zu Konfiguration im allgemeinen verschieden. Konfigurationen mit hinreichend großem ε brauchen, da der Summand für sie praktisch gleich Null ist, bei der Bildung von σ nicht berücksichtigt zu werden. Streng gilt das für $\varepsilon \to \infty$. Wir wollen annehmen, daß aus diesem Grund einige Konfigurationen bei der Bildung von σ wegzulassen sind. Um sie angeben zu können, vereinbaren wir einige Termini: Eine Konfiguration besteht aus Gruppen von Molekülen, von denen je zwei aufeinanderfolgende durch einen oder mehrere leere Gitterplätze voneinander getrennt sind. Die Anzahl der Moleküle, aus denen eine Gruppe besteht, nennen wir ihre Art. Eine Gruppe, die aus mehr als einem Molekül besteht, nennen wir ein Aggregat. Nun wollen wir festsetzen, daß folgenden Konfigurationen ein praktisch unendlich hoher Energieinhalt zukommt, so daß sie bei der Bildung von σ wegfallen:

a) Alle Konfigurationen, bei denen der erste Gitterplatz unbesetzt und der letzte besetzt ist. (Da diese Annahme sich auf zwei einzelne Gitterplätze bezieht, ist sie für makroskopische Systeme physikalisch bedeutungslos.)

b) Alle Konfigurationen mit mehr als einem Aggregat.

c) Von den Konfigurationen mit einem Aggregat diejenigen, bei denen das Aggregat nicht mit dem ersten Gitterplatz beginnt.

Demnach kommen nur zwei Arten von Konfigurationen in Betracht, nämlich diejenigen mit lauter einzelnen Molekülen, und diejenigen mit nur einem Aggregat, das zudem am ersten Gitterplatz beginnen muß. Daß diese Annahmen gar nicht so sehr „künstlich" sind, möge folgendes Beispiel zeigen: Am ersten Gitterplatz möge sich

eine dort feste Radikalstelle R- befinden. Die Moleküle seien solche vom Äthylentyp $CHX = CH_2$. Dann kann sich ein Molekül auf die erste Gitterstelle begeben. Dabei wird es selbst zum Radikal $R—CHX—CH_2—$. Nun kann sich ein weiteres Molekül unter erneuter Wanderung des Radikalcharakters zu $R—CHX—CH_2—CHX—CH_2—$ anlagern und so fort. Der Energieaufwand zur Bildung freier (doppelter) Radikale $—CHX—CH_2—$ ohne Beteiligung von R soll sehr groß sein, so daß freie biradikalische Aggregate neben dem Aufwachsaggregat praktisch nicht vorkommen. Man sieht, daß bei einem solchen System ziemlich genau unsere obigen Annahmen realisiert sind.

Die Energiefunktion unseres Modells präzisieren wir durch die weitere Festsetzung, daß die potentielle Energie eines Aggregats von r Molekülen $-(r-1)\,\varepsilon_0$ sein soll, wo ε_0 eine positive Energiegröße bedeuten soll. Die potentielle Energie eines einzelnen Moleküls ist dann gleich Null und die Energie einer zulässigen Konfiguration ist, da in ihr nur ein Aggregat vorkommt,

$$\varepsilon = -(r-1)\,\varepsilon_0. \tag{2}$$

Wenn nun G die Zahl der Gruppen in der Konfiguration ist, gibt es in ihr $G-1$ Einzelmoleküle und das Aggregat umfaßt

$$N-(G-1) = N-G+1 \tag{3}$$

Moleküle, wodurch gleichzeitig seine Art bestimmt ist. Damit entsteht aus (2):

$$\varepsilon = -(N-G)\,\varepsilon_0. \tag{4}$$

Jetzt liegt es nahe, die Konfigurationen nach der Zahl G ihrer Gruppen zu klassifizieren. Wenn

$$f(G) \tag{5}$$

die Zahl der Konfigurationen mit vorgegebenem G-Wert bedeutet, kann man in (1), da weiter nach (4) ε durch G eindeutig bestimmt ist, die Summation über die Konfigurationen durch die Summation über die möglichen G-Werte ersetzen:

$$\sigma = \sum_G f(G)\, e^{\beta(N-G)\varepsilon_0} = \omega^{-N}\varkappa \tag{6}$$

$$\varkappa = \sum_G f(G)\,\omega^G \qquad \omega = e^{-\beta\varepsilon_0}.$$

Der niedrigste mögliche G-Wert ist auf jeden Fall 1.

Der höchste mögliche G-Wert ist aber verschieden, je nachdem F größer oder kleiner als N ist. Im ersten Fall ist der höchste mögliche G-Wert N, im zweiten Fall F. Das ist, wie wir sehen werden, der entscheidende Punkt. Wir haben also für $\varkappa$:

$$F \geq N \qquad \varkappa = \sum_{G=1}^{N} f(G)\,\omega^G = \sum_{G=0}^{N} f(G)\,\omega^G - 1 \tag{7}$$

$$F < N \qquad \varkappa = \sum_{G=1}^{F} f(G)\,\omega^G = \sum_{G=0}^{F} f(G)\,\omega^G - 1\,. \tag{8}$$

Zur Bestimmung der Funktion $f(G)$ gehen wir so vor, daß wir die F freien Plätze zunächst nebeneinanderliegend vorstellen. Dann teilen wir sie in G Gruppen ein und schieben diese Gruppen von Leerplätzen zwischen die Molekülgruppen. Da $\binom{F}{G}$ Einteilungsmöglichkeiten der Gesamtheit der Leerplätze existieren, ist

$$f(G) = \binom{F}{G}. \tag{9}$$

Damit entsteht zunächst aus (8):

$$F < N \qquad \varkappa = \sum_{G=0}^{F} \binom{F}{G}\,\omega^G - 1 = (1+\omega)^F - 1\,. \tag{10}$$

Wenn ω in der Größenordnung von 1 und F sehr groß ist (makroskopisches System), wird

$$F < N \qquad \varkappa \approx (1+\omega)^F. \tag{11}$$

Mit (9) entsteht aus (7)

$$F \geq N \qquad \varkappa = \sum_{G=0}^{N} \binom{F}{G}\,\omega^G - 1\,. \tag{12}$$

Wir untersuchen vor allem den Grenzfall, daß $F \gg N$ und damit F auch sehr viel größer als jedes G in der Summe in (12) ist. Dann gilt[2]

$$F \gg G \qquad \binom{F}{G} = \frac{F^G}{G!}\,e^{-\Theta\frac{G^2}{F-G}} \qquad 0 < \Theta < \frac{1}{2}\,; \tag{13}$$

bzw.

$$F \gg G \qquad \binom{F}{G} \approx \frac{F^G}{G!}\,. \tag{14}$$

---

[2] E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 5. Auflage, Berlin 1953, S. 150.

Damit entsteht aus (12):

$$F \gg N \qquad \varkappa = \sum_{G=0}^{N} \frac{(F\omega)^G}{G!} - 1\,. \tag{15}$$

Das Verhältnis des $(G+1)$-ten Gliedes in der Summe zum G-ten ist

$$\frac{F\omega}{G+1}\,. \tag{16}$$

Da nach Voraussetzung $F \gg N \geq G$ ist, folgt für $\omega \approx 1$, daß in der Summe in (15) nur das letzte Glied von Bedeutung ist:

$$F \gg N \qquad \varkappa \approx \frac{(F\omega)^N}{N!}\,. \tag{17}$$

Jetzt läßt sich nach

$$f = -\frac{1}{\beta} \ln \sigma \tag{18}$$

und

$$\pi = -\frac{\partial f}{\partial V} \tag{19}$$

leicht der Konfigurationsanteil f der freien Energie und die dem Druck analoge Größe π berechnen. Es ergibt sich:

$$F < N \qquad f = \frac{N}{\beta} \ln \omega - \frac{F}{\beta} \ln (1+\omega) \tag{20}$$

$$\pi = \frac{1}{\beta} \ln (1+\omega)$$

$$F \gg N \qquad f = -\frac{N}{\beta} \ln F - \frac{N}{\beta} \ln \omega + \frac{1}{\beta} \ln N! \tag{21}$$

$$\pi = \frac{N}{\beta V \left(1 - \frac{N}{V}\right)} \approx \frac{N}{\beta V}\,.$$

Bei $V = 2N$ beginnt also das Kondensationsintervall. Der Druck ist nach (20) für $V < 2N$ konstant und vom Volumen unabhängig. Das bedeutet übrigens nicht, daß nicht schon oberhalb $V = 2N$ Aggregatbildung eingetreten wäre. Durch Einsetzen in die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung läßt sich aus f (20) leicht die potentielle Energie des Systems zu

$$u = -\varepsilon_0 \left(N - F \frac{\omega}{1+\omega}\right) \tag{22}$$

berechnen. Für $F = 0$ folgt daraus natürlich $u = -N\varepsilon_0$. Für $F = N$ bzw. $V = 2N$ folgt aber nicht $u = 0$, sondern

$$u_{F=N} = -\varepsilon_0 N \frac{1}{1+\omega}. \tag{23}$$

Daraus folgt, daß bei $V = 2N$ bereits $N/(1+\omega)$ Moleküle aggregiert und nur mehr $N\omega/(1+\omega)$ Moleküle frei sind. Allgemein folgt aus (22) die Zahl der aggregierten Moleküle zu

$$Z_a = N - F \frac{\omega}{1+\omega}. \tag{24}$$

Da das Gesamtvolumen $V = N + F$ ist und Z_a Plätze von dem Aggregat eingenommen werden, folgt aus (24) für die „Dichte" ϱ des unterhalb $V = 2N$ mit dem Aggregat im Gleichgewicht stehenden „Gases":

$$\varrho = \frac{1}{2 + \frac{1}{\omega}}. \tag{25}$$

ϱ ist, wie zu erwarten stand, von V unabhängig. Da ω mit abnehmender Temperatur abnimmt, wird nach (25) die Dichte des Gleichgewichtsgases mit sinkender Temperatur kleiner.

Bei sehr großen Volumina folgt der Druck nach (21) dem idealen Gasgesetz.

Bemerkenswert scheint uns zu sein, daß die für das Kondensationsintervall resultierende Druckkonstanz für makroskopische Systeme völlig streng herzuleiten ist. Die mathematischen Zusammenhänge werden aber noch deutlicher, wenn wir für die Summe $\varkappa$ $(F \geq N)$ eine Integraldarstellung bilden und von dieser ausgehend die Summe $\varkappa$ $(F < N)$ betrachten. z sei eine komplexe Veränderliche und

$$g(z) = \sum_{G=0}^{F} \binom{F}{G} \frac{\omega^G}{z^G} = (1 + \omega z^{-1})^F \tag{26}$$

eine Funktion dieser Veränderlichen. Eine zweite Funktion sei durch

$$h(z) = \sum_{G'=1}^{N} z^{G'} = z \frac{z^N - 1}{z - 1} \tag{27}$$

definiert. Die Funktion

$$\frac{1}{z} g(z) h(z) \tag{28}$$

hat dann einen Pol bei $z = 0$ und für das Residuum bei diesem Pol gilt:

$$\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z} g(z)\, h(z) = \varkappa\, (F \geq N). \tag{29}$$

Das Integral ist über einen geschlossenen Weg um den Nullpunkt zu erstrecken. Daß die Summation in $\varkappa\,(F \geq N)$ an der richtigen Stelle $(G = N)$ abbricht, wird dadurch erreicht, daß die geometrische Reihe $h(z)$ bei dem Glied z^N abbricht, daß es sich also um eine endliche Reihe handelt. Sowie $F < N$ wird, ist aber auch

$$\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z} g(z)\, h(z) = \varkappa\, (F < N), \tag{30}$$

weil jetzt die Funktion $g(z)$ das Abbrechen der Summation an der richtigen Stelle übernimmt. Die Integraldarstellung gilt also für beide Volumenbereiche. Während aber im ersten Fall $(F \geq N)$ der Wert des Residuums durchaus von N abhängen mußte, kann er im zweiten Falle $(F < N)$ nicht mehr von N abhängen. Da nämlich jetzt $g(z)$ das Abbrechen übernimmt, ist der Wert von N ohne Belang. Wenn nur der Integrationsweg innerhalb des Einheitskreises verläuft, können wir im zweiten Fall im Integral ohne Änderung seines Wertes sogar $N \to \infty$ gehen lassen und die endliche geometrische Reihe $h(z)$ durch die unendliche

$$\sum_{G'=1}^{\infty} z^{G'} = \frac{z}{1-z}, \; |z| < 1 \tag{31}$$

ersetzen. Da jetzt also im Resultat der Integration N nicht mehr und nur mehr F vorkommt, kann die aus dem Resultat berechnete Größe π für $F < N$ auch nicht mehr von der Dichte $N/V = N/N + F$ bzw. bei gegebenem N vom Volumen abhängen. Der horizontale Verlauf der Isotherme unterhalb $V = 2N$ ist also ohne Rechnung unmittelbar aus der allgemeinen Integraldarstellung abzulesen.

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 150–165 (1959)

Thermodynamische Untersuchungen an flüssigen Blei-Zink-Legierungen

Von

BRUNO PREDEL

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 18. 12. 58)

Nach der Taupunktsmethode werden thermodynamische Aktivitäten des Zinks im gesamten Konzentrationsbereich des Systems Blei—Zink zwischen 600° und 850°C bestimmt. Die Aktivitätsisothermen zeigen starke positive Abweichungen von der Geraden des RAOULTschen Gesetzes.

Aus den thermodynamischen Aktivitäten und deren Temperaturkoeffizienten werden partielle und integrale Mischungsenthalpien, freie Mischungsenthalpien und Mischungsentropien berechnet. Der Maximalwert der integralen molaren Mischungsenthalpien flüssiger Blei-Zink-Legierungen, der bei einer Legierungszusammensetzung von $x_{Zn} = 0{,}7$ auftritt, beträgt 1590 cal/g-Atom. Die integralen molaren Mischungsentropien sind im gesamten Konzentrationsbereich höher als die entsprechenden idealen Mischungsentropien. Im Zustandsdiagramm Blei—Zink konnte der von W. SEITH und H. JOHNEN angegebene Verlauf der Entmischungskurve im flüssigen Zustand bei mittleren Konzentrationen bestätigt werden. Ferner wurde aus den Aktivitäten das Normal-Siedediagramm bestimmt.

An flüssigen Blei-Zink-Legierungen sind bereits von einigen Autoren Untersuchungen durchgeführt worden, doch reichen die bisher zugänglichen experimentellen Daten nicht aus, um ein lückenloses Bild von den thermodynamischen Eigenschaften dieser Legierungen zu geben. Es schien daher nützlich, eine umfassendere Untersuchung durchzuführen mit dem Ziele, im besonderen die Verhältnisse in der homogenen Schmelze bei mittleren Legierungszusammensetzungen zu klären und — unter Berücksichtigung aller bisher an Blei-Zink-Legierungen erzielten experimentellen Ergebnisse — eine gesicherte Grundlage für theoretische Betrachtungen zu liefern.

Das System Blei—Zink ist gekennzeichnet durch eine ausgedehnte Mischungslücke im flüssigen Zustand (vgl. Abb. 8), deren kritische Entmischungstemperatur nach W. SEITH und H. JOHNEN[1] bei 798 °C liegt. Bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck des reinen Zinks bereits 240 mm *Hg*. Eine Bestimmung der thermodynamischen Aktivitäten nach der EMK-Methode scheint deshalb in dem besonders interessierenden Gebiet oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur infolge der während der Messung durch Verdampfung auftretenden Zinkverluste kaum durchführbar zu sein. Andererseits liegt es nahe, die thermodynamischen Aktivitäten aus den Partialdampfdrucken des Zinks über den Legierungen zu bestimmen. Hierfür ist die von R. HARGREAVES[2] entwickelte Taupunktsmethode gut geeignet.

Durchführung der Versuche

Die Versuchsanordnung ist ähnlich der von R. HARGREAVES[2] sowie von A. SCHNEIDER und E. K. STOLL[3] beschriebenen. Sie ist in Abb. 1 wiedergegeben. In einem elektrischen Widerstandsofen ist ein evakuiertes Quarzrohr Q untergebracht, in dessen einem Ende sich die zu

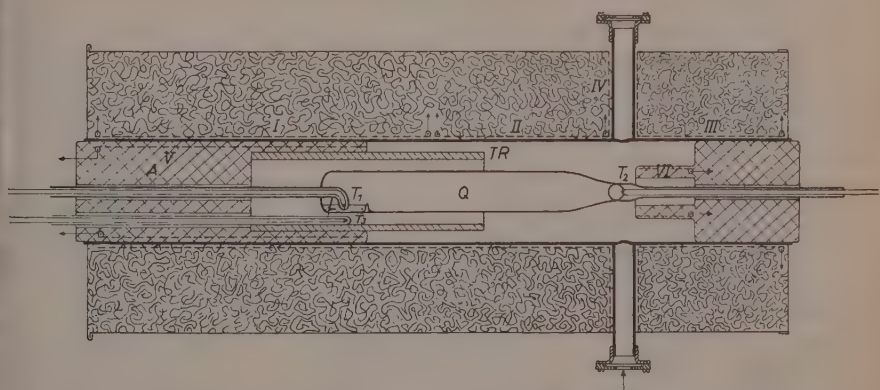


Abb. 1. Versuchsanordnung: O elektrischer Widerstandsofen; I—VI Heizwicklungen; A keramischer Ausgleichskörper; Q evakuiertes Quarzrohr, das die Legierung L enthält; T_1, T_2, T_3 Thermoelemente; TR zunderfestes Stahlrohr (Thermax)

[1] W. SEITH und H. JOHNEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 140.

[2] R. HARGREAVES, J. Inst. Metals **64** (1939) 115.

[3] A. SCHNEIDER und E. K. STOLL, Z. Elektrochem. **47** (1941) 527.

untersuchende Legierung L befindet. Wird das Quarzrohr in seiner ganzen Länge auf annähernd gleiche Temperatur erhitzt, so stellt sich ein Zinkdampfdruck ein, welcher der Temperatur der Probe, die mittels eines Thermoelements T_1 gemessen wird, entspricht. Wird nun das andere Ende des Quarzrohres langsam abgekühlt, so tritt bei einer Temperatur, für die das reine Zink denselben Dampfdruck hat, wie er in dem Quarzrohr herrscht, Kondensation von Zinkdampf ein. Das

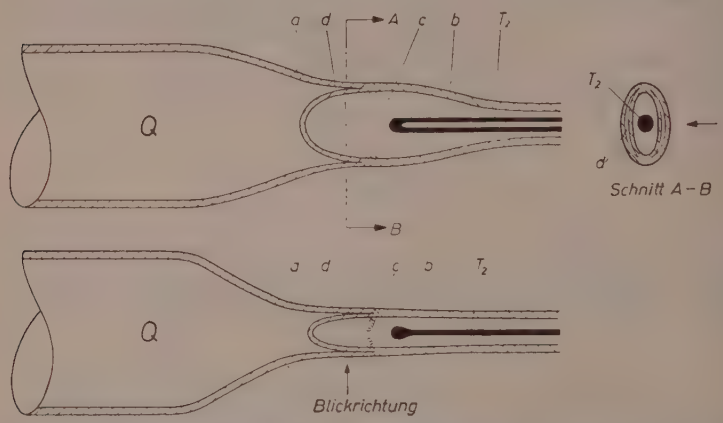


Abb. 2. Kondensationszone des bei der Taupunktsmethode verwandten Quarzrohres: Q äußeres Quarzrohr; d enger Spalt; c Verschmelzungslinie zwischen dem äußeren Quarzrohr Q und dem inneren Quarzrohr b; T_2 Thermoelement

Eintreten der Kondensation wird visuell mit einem Fernrohr beobachtet und die Kondensationstemperatur mit Hilfe des Thermoelements T_2 gemessen. Da die Dampfdruckkurve des reinen Zinks bekannt ist, kann jeder Kondensationstemperatur ein entsprechender Zinkdampfdruck zugeordnet werden, der gleichzeitig der Zinkpartialdampfdruck über der Legierung bei der höheren Temperatur der Probe ist. Die Hauptfehlerquelle dieser Methode liegt in der Bestimmung der Proben- und Kondensationstemperatur. Es muß daher besonderer Wert auf eine genaue Temperaturmessung gelegt werden. Da die Kondensation des Zinks stets an der kältesten Stelle des Quarzrohres einsetzt, ist es zur eindeutigen Ermittlung der Kondensationstemperatur erforderlich, daß diese kälteste Stelle in unmittelbarer Nähe des Thermoelements T_2 liegt. Um diese Forderung möglichst weitgehend zu verwirklichen, ist das Quarzrohr an der rechten Seite bei a zu einer Verjüngung mit

ovalem Querschnitt ausgezogen (vgl. Abb. 2), in die ein konisches Quarzröhrchen b mit ebenfalls ovalem Querschnitt eingeschoben und bei c mit dem Quarzrohr Q verschmolzen ist. Zwischen der Wand von Q und der des eingeschmolzenen Röhrchens, in welches das Thermoelement T_2 eingeführt wird, verbleibt ein Spalt d, der durch geeignete Formgebung der Rohre beliebig eng gemacht werden kann. Wird während des Versuches bei fortschreitender Abkühlung des rechten Quarzrohrendes die Kondensationstemperatur erreicht, so tritt eine Reihe von Zinktröpfchen längs der im Fernrohr scharf erkennbaren Verschmelzungslinie c auf. Der Beginn der Kondensation kann auf diese Weise rasch und sicher erkannt werden. Da ferner die Lötstelle des Thermoelements T_2 praktisch nur durch die dünne Quarzwand der Einschmelzung von den Zinktröpfchen getrennt wurde, war eine eindeutige Bestimmung der Kondensationstemperatur möglich. Durch Einschalten der Heizwicklung *VI* (vgl. Abb. 1) können die Kondensationströpfchen wieder rasch verdampft werden. Mit den verwendeten *Ni-Ni, Cr*-Thermoelementen konnten die Proben- und Kondensationstemperaturen auf 1° genau bestimmt werden.

Um noch vorhandene, apparativ bedingte, systematische Fehler auszuschalten, wurde die Versuchsanordnung geeicht, indem die Legierung im Quarzrohr durch reines Zink ersetzt und bei verschiedenen Temperaturen die Differenz Δt zwischen Proben- und Kondensationstemperatur bestimmt wurde. Bei einer völlig fehlerfreien Apparatur müßte $\Delta t = 0$ sein. Die durchgeführten Eichmessungen lieferten jedoch in der Regel von Null verschiedene Δt-Werte, die einen charakteristischen Gang mit der Versuchstemperatur aufwiesen und zu einer Eichkurve zusammengefaßt werden konnten.

Zur Herstellung der Legierungen wurde Zink mit 99,9954% *Zn* und Blei mit 99,99% *Pb* verwendet.

Meßergebnisse

Es wurden Messungen an 12 Legierungsproben aus dem gesamten Konzentrationsgebiet bei durchschnittlich 10 verschiedenen Temperaturen zwischen 600° und 850°C durchgeführt. Der Auswertung der Versuchsergebnisse liegt die von H. Braune[4] angegebene Dampfdruckgleichung für flüssiges Zink

$$\log p_{mm} = -\frac{6655}{T} - 1{,}147 \log T + 12{,}046 \qquad (1)$$

[4] H. Braune, Z. anorg. Chem. 111 (1920) 109.

zugrunde. Nach der Beziehung

$$a_{Zn} = \frac{p_{Zn}}{p^{\circ}_{Zn}} \tag{2}$$

(p_{Zn} = Partialdampfdruck des Zinks über der Legierung; p°_{Zn} = Dampfdruck des reinen Zinks bei derselben Temperatur) sind die thermodynamischen Aktivitäten des Zinks berechnet worden. Die Ergebnisse können in einem $\log a_{Zn} - \frac{1}{T}$-Diagramm graphisch dargestellt werden. Im Bereich der Mischungslücke ist mit steigender Temperatur eine geringe Abnahme der thermodynamischen Aktivitäten des Zinks zu erwarten. Diese geringe Temperaturabhängigkeit der a_{Zn}-Werte im heterogenen Gebiet liegt jedoch innerhalb unserer Fehlergrenzen, so daß sich in diesem Bereich im $\log a_{Zn} - \frac{1}{T}$-Diagramm praktisch Geraden ergeben, die parallel zur $\frac{1}{T}$-Achse verlaufen. Da im Bereich der homogenen Schmelze die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Aktivitäten durch die Gleichung

$$\frac{d \ln a}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\overline{\Delta H}}{R} \tag{3}$$

gegeben ist ($\overline{\Delta H}$ ist die partielle molare Mischungsenthalpie der betrachteten Legierungskomponente), können im $\log a_{Zn} - \frac{1}{T}$-Diagramm auch im Einphasengebiet Geraden gezeichnet werden. Der Schnittpunkt der beiden im homogen und heterogenen Zustandsgebiet erhaltenen Geraden liefert die Entmischungstemperatur der flüssigen Legierung. Diese Entmischungstemperaturen sind im Zustandsdiagramm Abb. 8 eingezeichnet. Sie ordnen sich, trotz einer gewissen Streuung, im ganzen gut in das Zustandsschaubild ein. Aus der Streuung der so gefundenen Entmischungstemperaturen kann geschlossen werden, daß die Anstiegswinkel der im $\log a_{Zn} - \frac{1}{T}$-Dia-

Tabelle 1. *Koeffizienten der Gleichung* $\log a_{Zn} = a + b\frac{1}{T}\,10^4$ *und Aktivitäten des Zinks innerhalb der Mischungslücke,* a^{M}_{Zn}.

x_{Zn}	$-a$	b	a^{M}_{Zn}
0,973	0,04548	0,003458	0,982
0,95	0,14839	0,014332	0,990
0,90	0,26071	0,02632	0,980
0,80	0,42113	0,04409	0,984
0,70	0,66053	0,06940	0,977
0,60	0,48480	0,05019	0,975
0,50	0,55655	0,05785	0,992
0,45	0,34411	0,03471	0,981
0,35	0,48035	0,04724	0,981
0,25	0,6992	0,06543	0,978
0,15	0,9656	0,08138	—
0,0713	1,1475	0,07391	—

gramm für das Einphasengebiet erhaltenen Geraden mit entsprechenden Fehlern belastet sind. Zur Bestimmung der partiellen molaren Mischungsenthalpie des Zinks soll dieser Anstiegswinkel jedoch möglichst genau bekannt sein. Es liegt daher nahe, zur genauen Festlegung der Geraden im Einphasengebiet außer den eigenen

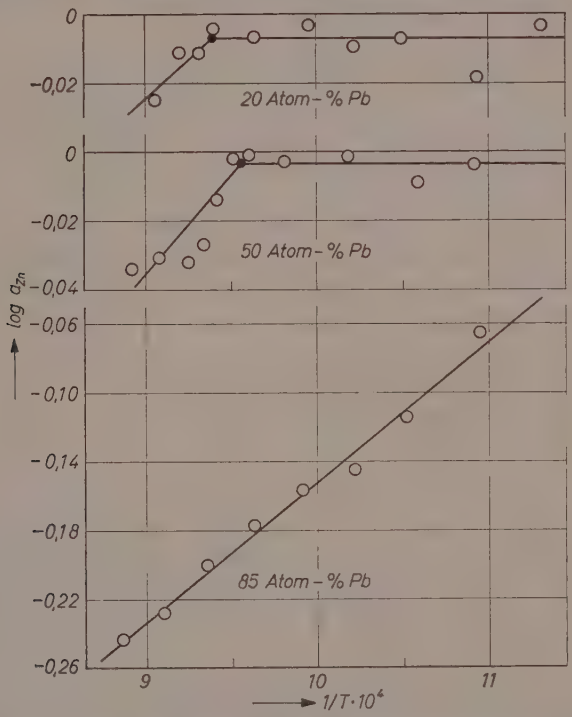


Abb. 3. Beispiele für die Darstellung der Versuchsergebnisse im $\log a_{Zn} - \frac{1}{T} =$ Diagramm. ○ Meßpunkte; • mit Hilfe des Zustandsdiagramms gewonnener, fest vorgegebener Schnittpunkt

Aktivitätswerten auch noch die von W. Seith und H. Johnen[1] auf anderem Wege mit hoher Genauigkeit ermittelten Entmischungstemperaturen beim Zeichnen der Geraden in unseren $\log a_{Zn} - \frac{1}{T}$-Diagrammen heranzuziehen. Hierfür wurden für die einzelnen Legierungen aus dem Zustandsdiagramm die Entmischungstemperaturen entnommen und die entsprechenden $\frac{1}{T}$-Werte auf den für das

heterogene Gebiet erhaltenen Geraden eingezeichnet. Die so erhaltenen Punkte, die als Schnittpunkte der beiden Geraden im $\log a_{Zn} - \frac{1}{T}$-Diagramm vorgegeben werden, sind in Abb. 3 durch ● gekennzeichnet. Mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung wird sodann die durch den Ausdruck

$$\log a_{Zn} = a + b \cdot \frac{1}{T} 10^4 \tag{4}$$

gegebene, wahrscheinlichste Gerade ermittelt, die durch den vorgegebenen Schnittpunkt und die Meßpunkte im homogenen Bereich der Legierung geht. Für Legierungen mit 20 Atom-%, 50 Atom-% und 85 Atom-% Blei sind die auf diese Weise erhaltenen Geraden in Abb. 3 wiedergegeben. Die Koeffizienten der Gleichung (4) und die Mittelwerte der innerhalb der Mischungslücke gefundenen thermodynamischen Aktivitäten des Zinks sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Mit Hilfe dieser Daten sind die in Abb. 4 dargestellten Aktivitätsisothermen gezeichnet worden.

Aus den thermodynamischen Aktivitäten des Zinks können unter Anwendung der GIBBS-DUHEMschen Gleichung

$$\log f_{Pb} = \int_{\log f^0_{Zn}}^{\log f_{Zn}} \frac{x_{Zn}}{x_{Pb}} \, d \log f_{Zn} \tag{5}$$

($f = \frac{a}{x}$ = Aktivitätskoeffizient; x = Atombruch) die Aktivitäten des Bleis berechnet werden. Die Integration der GIBBS-DUHEMschen Gleichung erfolgte auf graphischem Wege. Die so für 840 °C erhaltenen Aktivitäten des Bleis sind in Abb. 4 als Aktivitätsisotherme graphisch dargestellt. Die Aktivitätsisothermen des Zinks und des Bleis zeigen starke positive Abweichungen von der Geraden des RAOULTschen Gesetzes. Die Aktivitätsisotherme für die Temperatur von 800 °C, die also lediglich 2° oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur liegt, verläuft im Bereich von etwa 60 bis 90 Atom-% *Zn* praktisch parallel zur x_{Zn}-Achse. Auch die Aktivitätsisotherme für 840 °C hat in diesem Bereich eine bemerkenswert geringe Steigung. Zum Vergleich mit den in der Literatur bekannten Ergebnissen sind in Abb. 4 auch *Zn*-Aktivitäten eingezeichnet, die von anderen Autoren bestimmt worden sind.

O. J. KLEPPA[5] gibt auf Grund von EMK-Messungen *Zn*-Aktivitäten für 653 °C an, die gut mit unserer Aktivitätsisotherme für diese

[5] O. J. KLEPPA, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 6052.

Temperatur übereinstimmen. Lediglich bei sehr hohen Bleikonzentrationen liegen die Werte von O. J. KLEPPA[5] höher als es der von uns angenommenen Aktivitätsisotherme entsprechen würde. K. JELLINEK und H. A. WANNOW[6] bestimmten einige a_{Zn}-Werte bei 653° und

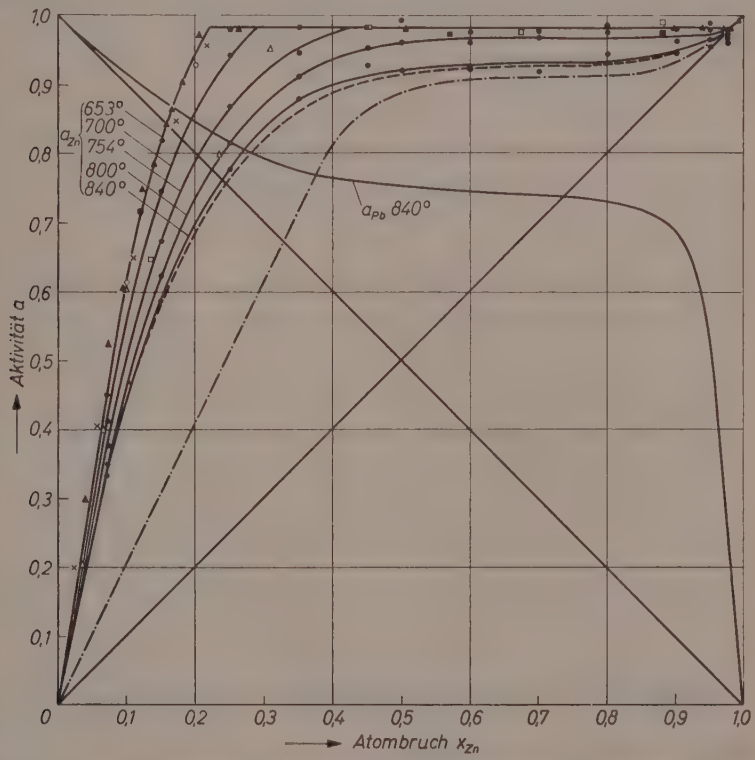


Abb. 4. Thermodynamische Aktivitäten flüssiger Blei-Zink-Legierungen. ▲ 653°. O. J. KLEPPA; × 700°, △ 800° F. D. ROSENTHAL, G. J. MILLS und F. J. DUNKERLEY; ■ 653°, □ 754° K. JELLINEK und H. A. WANNOW; ○ 653°, ---- 798° J. LUMSDEN; - - - - - 798° H. K. HARDY; —●— eigene Werte

754°C nach der Mitführungsmethode. Während sich die von ihnen für 653°C und 12,5 Atom-% *Zn* angegebenen *Zn*-Aktivitäten gut in unsere Aktivitätsisotherme einordnen, liegt der für 754°C und 13,5 Atom-% *Zn* mitgeteilte Wert etwas zu hoch.

[6] K. JELLINEK und H. A. WANNOW, Z. Elektrochem. **41** (1935) 347.

F. D. ROSENTHAL, G. J. MILLS und F. J. DUNKERLEY[7] haben durch EMK-Messungen *Zn*-Aktivitäten bei 600 °C im gesamten Konzentrationsgebiet bestimmt und ferner bei Temperaturen zwischen 600° und 900 °C Aktivitäten durch Dampfdruckmessungen an bleireichen *Pb-Zn*-Legierungen ermittelt. Die von diesen Autoren für 700° und 800 °C aus den Dampfdruckmessungen erhaltenen a_{Zn}-Werte sind zum Teil wesentlich höher als die von uns für diese Temperaturen gefundenen Aktivitäten.

J. LUMSDEN[8] hat aus den experimentell gesicherten Daten des Zustandsdiagramms für die integrale molare freie Mischungsenthalpie flüssiger Blei-Zink-Legierungen eine Gleichung abgeleitet, mit deren Hilfe er für verschiedene Temperaturen Zinkaktivitäten im gesamten Konzentrationsgebiet berechnen konnte. Die von ihm für 653 °C ermittelten a_{Zn}-Werte reihen sich in die von uns für diese Temperatur gefundene Aktivitätsisotherme gut ein. Die für 798 °C berechnete Isotherme durchläuft jedoch im gesamten Konzentrationsbereich erheblich niedrigere Aktivitätswerte als unsere Isotherme für 800 °C.

H. K. HARDY[9] hat ein Modell der sogenannten „subregulären Lösung" entwickelt, auf Grund dessen er aus der von WARING und Mitarbeitern (vgl. M. HANSEN[13]) angegebenen Löslichkeitskurve der flüssigen Blei-Zink-Legierungen thermodynamische Aktivitäten des Zinks berechnet. Sowohl für 653° als auch für 798 °C liegen die Aktivitätswerte, besonders im Bereich der bleireichen Legierungen, noch wesentlich niedriger als die von J. LUMSDEN berechneten, so daß ihnen kaum eine quantitative Bedeutung beigemessen werden kann.

Thermodynamische Zustandsfunktionen flüssiger Blei-Zink-Legierungen

Auf Grund der Beziehungen

$$\overline{\Delta G_1} = R\,T \ln a_1 \tag{6}$$

$$\text{und } \Delta G = x_1\,\overline{\Delta G_1} + x_2\,\overline{\Delta G_2} \tag{7}$$

können aus den thermodynamischen Aktivitäten die partiellen und integralen freien Mischungsenthalpien berechnet werden. Die so gewonnenen Werte sind in Abb. 5 graphisch dargestellt.

---

[7] F. D. ROSENTHAL, G. J. MILLS und F. J. DUNKERLEY, Trans. Metallurg. Soc. of AIME **212** (1958) 153.

[8] J. LUMSDEN, Discuss. Faraday Soc. **4** (1948) 60.

[9] H. K. HARDY, Acta Met. **1** (1953) 610.

Die gemäß Gleichung (3) mit den Temperaturkoeffizienten der Zink-Aktivitäten verknüpften partiellen molaren Mischungsenthalpien des Zinks, $\overline{\Delta H}_{Zn}$, können aus den Koeffizienten b der Gl. (4) berechnet werden. Die so erhaltenen Werte sind in Abb. 6 eingezeichnet. Mit Hilfe dieser Werte und unter Hinzuziehung der von O. J. Kleppa[5] sowie von F. D. Rosenthal, G. J. Mills und F. J. Dunkerley[7] angegebenen partiellen molaren Mischungsenthalpien des Zinks

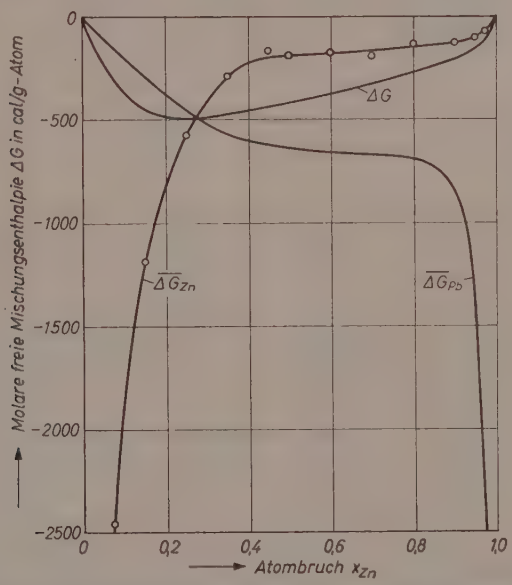


Abb. 5. Molare freie Mischungsenthalpien flüssiger Blei-Zink-Legierungen

konnte eine Kurve für die Konzentrationsabhängigkeit der $\overline{\Delta H}_{Zn}$-Werte erhalten werden, die als Grundlage für die Berechnung der integralen molaren Mischungsenthalpien diente. Diese Ermittlung der ΔH-Kurve erfolgte durch graphische Integration der Gibbs-Duhemschen Gleichung:

$$\Delta H = x_{Pb} \cdot \int_0^{x_{Zn}} \overline{\Delta H}_{Zn} \cdot d\,\frac{x_{Zn}}{x_{Pb}}\,. \tag{8}$$

Die Ergebnisse sind in Abb. 6 graphisch wiedergegeben. Außer den von O. J. Kleppa[5] und F. D. Rosenthal, G. J. Mills und F. J. Dunkerley[7] mitgeteilten partiellen molaren Mischungsenthalpien des Zinks

für bleireiche Legierungen sind in der Literatur noch weitere Daten aus experimentellen und theoretischen Arbeiten einiger Autoren zugänglich.

K. JELLINEK und H. A. WANNOW[6] haben aus den von ihnen bestimmten Zinkaktivitäten für eine Konzentration einen $\overline{\Delta H}_{Zn}$-Wert

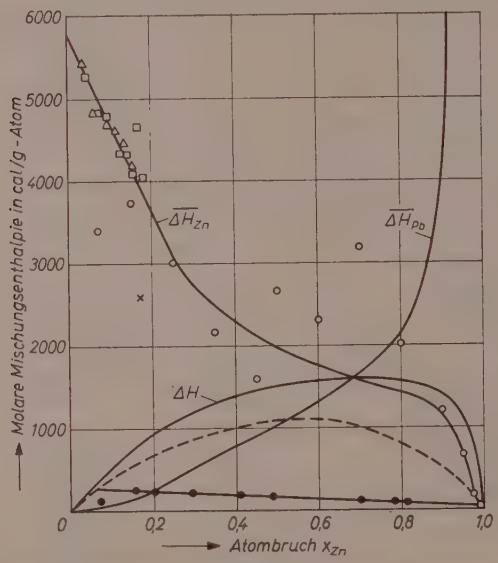


Abb. 6. Molare Mischungsenthalpien flüssiger Blei-Zink-Legierungen.
$\overline{\Delta H}_{Zn}$-*Werte*: □ O. J. KLEPPA; △ F. D. ROSENTHAL, G. J. MILLS und F. J. DUNKERLEY; × K. JELLINEK und H. A. WANNOW; ○ eigene Werte.
ΔH-*Werte*: ● M. KAWAKAMI; --- von W. SEITH und H. JOHNEN nach dem Rechenverfahren von E. SCHEIL aus dem Zustandsdiagramm berechnet

berechnet. Dieser Wert und die von M. KAWAKAMI[10] auf kalorimetrischem Wege erhaltenen integralen molaren Mischungsenthalpien sind in Abb. 6 eingezeichnet.

J. LUMSDEN[8] errechnete für 450 °C aus dem Zustandsdiagramm für $x_{Zn} = 0{,}07$ eine integrale molare Mischungsenthalpie von $\Delta H =$ 340 cal/g-Atom, was in guter Übereinstimmung mit dem von uns für diese Legierungszusammensetzung gefundenen Wert von $\Delta H =$ 380 cal/g-Atom ist.

[10] M. KAWAKAMI, Z. anorg. Chem. **167** (1927) 345.

Nach einem von E. SCHEIL[11] entwickelten Rechenverfahren können aus dem Verlauf der Entmischungskurve eines Systems Mischungsenthalpien berechnet werden. Hierbei müssen allerdings zwei vereinfachende Annahmen gemacht werden, die in der Forderung nach statistischer Verteilung der Atome in der Lösung und der strengen Gültigkeit der NEUMANN-KOPPschen Regel bestehen. W. SEITH und H. JOHNEN[1] haben nach diesem Rechenverfahren integrale molare Mischungsenthalpien im System *Pb—Zn* berechnet. Die so ermittelte ΔH-Kurve ist in Abb. 6 eingezeichnet. Übereinstimmung mit der von uns erhaltenen Kurve besteht nur bei hohen Bleikonzentrationen. Die große Diskrepanz beruht, wie weiter unten dargelegt wird, offenbar darauf, daß die in dem Rechenverfahren enthaltenen vereinfachenden Annahmen für flüssige Blei-Zink-Legierungen nicht zutreffen.

Die aus den Mischungsenthalpien und den freien Mischungsenthalpien erhaltenen Mischungsentropien sind in Abb. 7 graphisch dargestellt.

Auf Grund der stark ausgeprägten Entmischungstendenz der flüssigen Blei-Zink-Legierungen, die sich im Zustandsdiagramm, den Aktivitätsisothermen und den hohen positiven Mischungsenthalpien äußert, muß angenommen werden, daß in diesen Legierungen die *Pb*-Atome von mehr *Pb*-Atomen und die *Zn*-Atome von mehr *Zn*-Atomen umgeben sind, als der statistischen Verteilung entspricht. Wäre die experimentell gefundene Mischungsentropie allein eine Funktion des Ordnungsgrades in der Lösung, dann müßten in dem vorliegenden Fall ΔS-Werte erwartet werden, die niedriger sind als die entsprechenden idealen Mischungsentropien. Wie aus Abb. 7 ersichtlich, liegen jedoch die aus den experimentellen Daten berechneten integralen molaren Mischungsentropien im gesamten Konzentrationsbereich höher als die idealen Werte. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die Mischungsentropien der flüssigen Blei-Zink-Legierungen nicht allein vom Grad der Nahordnung bestimmt werden. In der Literatur sind bereits zahlreiche Systeme bekannt, die ein ähnliches Verhalten zeigen. Zur Erklärung der Abweichungen der experimentell gefundenen Mischungsentropien von den idealen Werten sind von einigen Autoren verschiedene Faktoren herangezogen worden, die einen Einfluß auf die Entropie der Lösung haben können. Eine zusammenfassende Diskussion dieser

[11] E. SCHEIL, Z. Elektrochem. **49** (1943) 242.

Faktoren bringt O. J. KLEPPA[12] an Hand einiger von ihm untersuchter Systeme. Während jede Störung der streng statistischen Verteilung der Atome in der Lösung zu einer Verminderung der Mischungsentropie führen muß, kann ein unterschiedlicher Raumbedarf der Atome und ferner die Änderung des Volumens, der spezifischen Wärme oder der Koordinationszahl beim Vermischen der Lösungskomponenten eine Erhöhung der Mischungsentropie zur Folge haben. Eine quan-

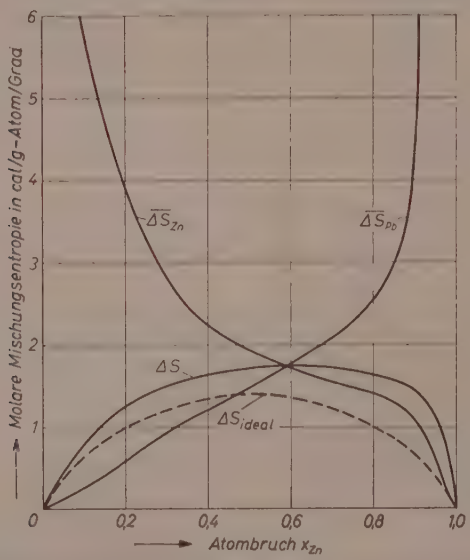


Abb. 7. Molare Mischungsentropien flüssiger Blei-Zink-Legierungen

titative Deutung der positiven Abweichungen der Mischungsentropien in metallischen Lösungen ist bisher noch nicht gelungen, da einerseits die theoretischen Grundlagen hierfür noch nicht ausreichend zu sein scheinen und andererseits die notwendigen experimentellen Daten weitgehend fehlen. Die Diskrepanz zwischen der nach dem Verfahren von E. SCHEIL berechneten und der aus den Temperaturgradienten der Aktivitäten erhaltenen Kurve der integralen molaren Mischungsenthalpien ist auf die positiven Abweichungen der Mischungsentropien zurückzuführen. Da die im System Blei-Zink tatsächlich gefundenen

[12] O. J. KLEPPA, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 3275; **72** (1950) 3346; **73** (1951) 385.

integralen Mischungsentropien höher sind als die idealen Werte, sind die nach E. SCHEIL berechneten Mischungsenthalpien kleiner als die aus den Aktivitätsdaten ermittelten, und zwar um den Betrag $T\,(\Delta S - \Delta S_{ideal})$. Es ist z. B. für $x_{Zn} = 0{,}5$ und $t = 840\,°C$

$T\,(\Delta S - \Delta S_{ideal}) = 1113\ (1{,}72 - 1{,}38) = 378$ cal/g-Atom.

Die von W. SEITH und H. JOHNEN[1] nach dem Rechenverfahren von E. SCHEIL für $x_{Zn} = 0{,}5$ ermittelte integrale molare Mischungsenthalpie beträgt 1080 cal/g-Atom. Addiert man zu diesem Wert die aus der überschüssigen Mischungsentropie berechneten 378 cal/g-Atom, so erhält man 1458 cal/g-Atom, während sich aus den Aktivitäten für diese Konzentration eine integrale Mischungsenthalpie von 1502 cal/g-Atom ergibt, was eine zufriedenstellende Übereinstimmung darstellt.

Beitrag zum Zustandsdiagramm Blei—Zink

Untersuchungen zur Aufklärung der Gleichgewichtsverhältnisse im System Blei—Zink sind bereits von zahlreichen Autoren beschrieben worden (vgl. M. HANSEN[13]). Während die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse bei niedrigen Temperaturen untereinander gut übereinstimmen, treten im Bereich der Mischungslücke im flüssigen Zustand, besonders in der Nähe der kritischen Entmischungstemperatur, starke Diskrepanzen auf. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die häufig angewandte Methode der isothermen Gleichgewichtseinstellung, bei der die Zusammensetzung der beiden flüssigen Schichten analytisch ermittelt wird, in der Nähe der kritischen Temperatur nicht mehr zuverlässig ist, da hier keine scharfe Trennung der beiden Phasen in zwei Schichten erfolgt. Erst in neuerer Zeit haben W. SEITH und H. JOHNEN[1] durch thermische Analyse den Verlauf der Entmischungskurve eindeutig festgelegt. In das von diesen Autoren angegebene Zustandsdiagramm ordnen sich die aus den $\log a_{Zn} - \frac{1}{T}$-Diagrammen erhaltenen Entmischungspunkte zwanglos ein und bestätigen somit die Richtigkeit der von W. SEITH und H. JOHNEN[1] gefundenen Entmischungskurve. Auch die aus EMK-Messungen von O. J. KLEPPA[5] sowie aus EMK- und Dampfdruck-Messungen von F. D. ROSENTHAL, G. J. MILLS und F. J. DUNKERLEY[7] in den Randgebieten des Zustandsdiagramms gewonnenen Ergebnisse sind mit

[13] M. HANSEN, Const. of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Comp. Inc. New York, 1958.

eingezeichnet. Während die EMK-Messungen der beiden letzten Autoren in guter Übereinstimmung mit der eingezeichneten Mischungslücke sind, scheinen die Dampfdruckmessungen von F. D. ROSENTHAL, G. J. MILLS und F. J. DUNKERLEY[7] zu einer höheren kritischen

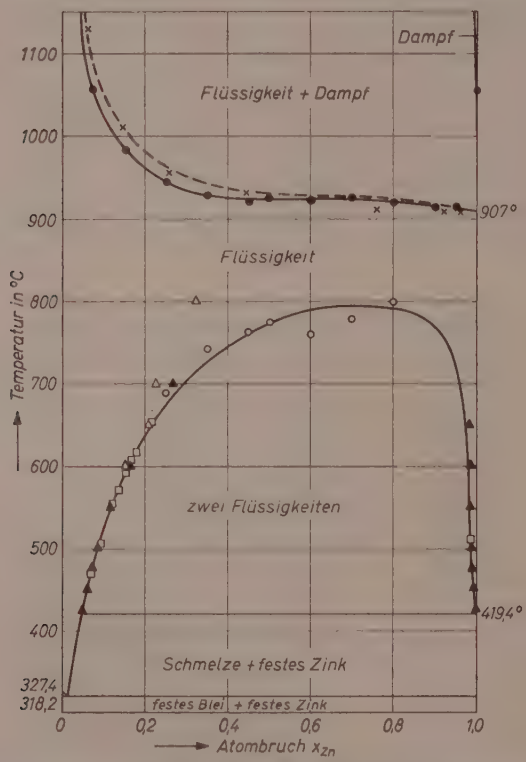


Abb. 8. Zustandsdiagramm Blei—Zink. Mischungslücke im flüssigen Zustand nach W. SEITH und H. JOHNEN. □ O. J. KLEPPA; × W. LEITGEBEL; ○, ● eigene Werte; ---- Siedekurve nach J. LUMSDEN. △ Dampfdruckmessungen und ▲ EMK Messungen von F. D. ROSENTHAL, G. J. MILLS und F. J. DUNKERLEY

Temperatur zu führen. So erhalten diese Autoren unter Zugrundelegung der von ihnen gefundenen Entmischungskurve in den Randgebieten des Systems und unter Verwendung der aus ihren Aktivitätsmessungen erhaltenen Mischungsentropien nach einem von W. SEITH und H. JOHNEN[1] angegebenen Extrapolationsverfahren eine kritische Entmischungstemperatur von etwa 900 °C, die mit Sicherheit als zu

hoch anzusehen ist. Der in der Nähe des kritischen Punktes auftretende flache Verlauf der Entmischungskurve ist charakteristisch für Mischungslücken im flüssigen Zustand, worauf in einer späteren Arbeit näher eingegangen werden soll.

Auf Grund der Gleichungen (1), (2) und (4) kann aus den Meßergebnissen das Normal-Siedediagramm ermittelt werden. Der ermittelte Teil des Siedediagramms ist in Abb. 8 graphisch dargestellt.

Siedediagramme für das System Blei—Zink sind bereits von W. Leitgebel[14] und J. Lumsden[8] angegeben worden.

W. Leitgebel[14] ermittelte die Siedepunkte von *Pb-Zn*-Legierungen durch Aufnahme von Erhitzungskurven in einem Hochfrequenzofen. Die Werte liegen bei niedrigen Bleikonzentrationen tiefer und bei hohen Bleikonzentrationen höher als die von uns gefundenen Siedepunkte.

Die in Abb. 8 ebenfalls eingezeichnete, von J. Lumsden[8] berechnete Siedekurve stimmt mit der von uns gefundenen lediglich im Bereich hoher Zinkkonzentrationen überein. Bei niedrigen Zinkgehalten in der flüssigen Phase errechnet J. Lumsden[8] Siedepunkte, die bis zu 30° höher liegen als die von uns ermittelten.

Herrn Prof. Dr. W. Seith und Herrn Prof. Dr. Th. Heumann bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und fördernde Diskussionen dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die zur Verfügung gestellten Geräte auch an dieser Stelle gedankt.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

---

[14] W. Leitgebel, Z. anorg. Chem. **202** (1931) 305.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 166—175 (1959)

Die Bestimmung der Molmasse nach der Methode der Gasverdrängung

II. Experimentelle Anordnung und Ergebnisse

Von

K. SCHAARSCHMIDT und U. v. WEBER

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 3. 1. 59)

Zusammenfassung

Das Verfahren der Gasverdrängung von VICTOR MEYER wurde mit einer verbesserten Anordnung erprobt, die beschrieben wird. Sowohl leicht- wie schwerflüchtige Probestoffe zeigten 3 bis 5 Minuten nach dem Einwerfen ein durch mehrere Minuten konstant bleibendes maximales verdrängtes Gasvolumen und damit einen definierten Vermischungszustand an. Die mittleren Abweichungen von den Mittelwerten der errechneten Molmassen M_2^* waren entsprechend klein; sie betrugen im Bereich der günstigen Einwaagen 0,2 bis 0,4 Millimol $\pm$ 0,3%. Durch die Anwendung eines Kippeimerchens, das an einem verkürzten Kettchen in das auf 243 °C gehaltene Verdampfungsgefäß hing, wurden schwerflüchtige Stoffe weit unterhalb ihres Siedepunktes verdampft; alle bei Wasserstrahlvakuum unzersetzt destillierbare Stoffe können als für die Methode der Gasverdrängung geeignet gelten.

Versuche bei 132 °C mit Essigsäuredampf, dessen Teilchenzahl infolge des Assoziationsgleichgewichts empfindlich vom Vermischungszustand abhängt, ergaben ebenfalls konstante verdrängte Volumina und daraus berechnete Molmassen, die in sich konsistent sind und in den Streubereich der in neuerer Zeit aufgestellten Zustandsformeln fallen. Demnach ist die Gasverdrängung zur Untersuchung mäßiger Assoziationen nicht hinter anderen Verfahren zurückzustellen.

Die nach der AVOGADROschen Regel berechneten Molmassen M_2^*, bezogen auf mittlere Einwaagen, weichen bei den leichtest flüchtigen Stoffen um weniger als 0,3%, bei den schwerer flüchtigen aber meist stärker von den Formelmolmassen M_2 ab, so daß ein Bedürfnis nach empirischen Regeln für den Faktor M_2/M_2^* besteht, wenn die Reproduzierbarkeit zur Absolutbestimmung der Molmassen ausgenutzt werden soll. Im Fall des Dampfes der Benzolsäure läßt die Abweichung um 3% und die Zunahme von M_2 mit der Einwaage eine bei 243 °C noch merkliche Assoziation erkennen.

Der Methode von VICTOR MEYER[1] wird eine Fehlerstreuung von mehreren Prozenten beigemessen, z. B. im „Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen" von OSTWALD und LUTHER[2] 3 bis 5%. Die dort 1931 und noch in den neuesten Auflagen vieler anderer Werke wiedergegebene Anordnung ist mit geringfügigen Varianten, die keine Verbesserung bringen, der gleich, die H. BILTZ 1898, die Erfahrungen der ersten 20 Jahre zusammenfassend, beschrieben hat[3] und entspricht nicht den Ansprüchen, die man an gasvolumetrische Messungen zu stellen pflegt. In einer kurzen Mitteilung[4] hat der eine von uns 1939 ein verbessertes Gerät angegeben, mit dem die Fehlerstreuung auf 1% verringert wurde. In einer kürzlichen Veröffentlichung[5] zur Theorie der Methode, nachfolgend mit (I) bezeichnet, sind die Bedingungen einer definierten Zustandsänderung angegeben. Ihnen wurde das Gerät in einem Neubau besser angepaßt und gleichzeitig vereinfacht, so daß die von V. MEYER beabsichtigte Leichtigkeit der Methode gewahrt blieb. Im folgenden berichten wir über die Erprobung, die wir nach verschiedenen Richtungen ausgeführt haben.

Anordnung und Verfahren

Abb. 1 zeigt die Anordnung der Teile, die in einem Holzkasten montiert sind. Der Gefäßteil *A* zum Verdampfen der Proben von 100 cm³ Volumen und 3,6 cm ⌀ ist mit seinem 0,6 cm weiten Stiel im Dampfmantel *D* eingeschmolzen, den Glasgespinst isoliert. Die Siedeflüssigkeit — bei den meisten unserer Versuche α-Methylnaphthalin, Kochpunkt 243 °C — wird durch die Lötkolbenheizpatrone *E* mit Hilfe des Regelwiderstandes *W* so beheizt, daß der Dampf in den Luftkühler *K* reicht. Die Schrägstellung wurde gewählt, um mit Hilfe der eingezeichneten Brettchen die Heizwärme genügend von den auf Raumtemperatur bleibenden Gefäßteilen fernzuhalten. Der kapillare Dreiwegehahn verbindet das Verdampfungsgefäß mit der Gasbürette, die 10 ml in $^1/_{50}$ ml eingeteilt faßt. Als Sperrflüssigkeit dient luftgesättigtes Wasser; mit Quecksilber würde sich in 0,64 cm weiten Röhren der Druck nicht genügend genau mit dem Außendruck äquilibrieren lassen. Für größere Einwaagen wurde eine 25-ml-Bürette benutzt, doch sind die für die 10-ml-Bürette bestimmten Einwaagen bis $4 \cdot 10^{-4}$ Mol als die geeignetsten anzusehen; sie entsprechen einer Halbmikromethode.

Abb. 2a zeigt am Gehänge das für leicht verdampfende Flüssigkeiten benutzte Wägegläschen; es ist durch ein vergoldetes Kettchen mit einem dünn-

[1] V. und C. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **11** (1878) 1867, 2253.

[2] WI. OSTWALD und R. LUTHER, „Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen", herausgegeben v. C. DRUCKER, Leipzig 1931.

[3] H. BILTZ, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, Berlin 1898.

[4] U. v. WEBER, Z. angew. Chem. **52** (1939) 349.

[5] U. v. WEBER, Z. physik. Chem. Neue Folge **17** (1958) 145.

wandigen, zylindrischen vergoldeten Eimerchen und dieses durch ein zweites Kettchen mit der Kappe verbunden, die den Stiel des Verdampfungsgefäßes oben verschließt. Nach dem Durchfallen des Wägegläschens hängt sich das Eimerchen an der in Abb. 1 mit F bezeichneten Stelle ein, um die Diffusion der

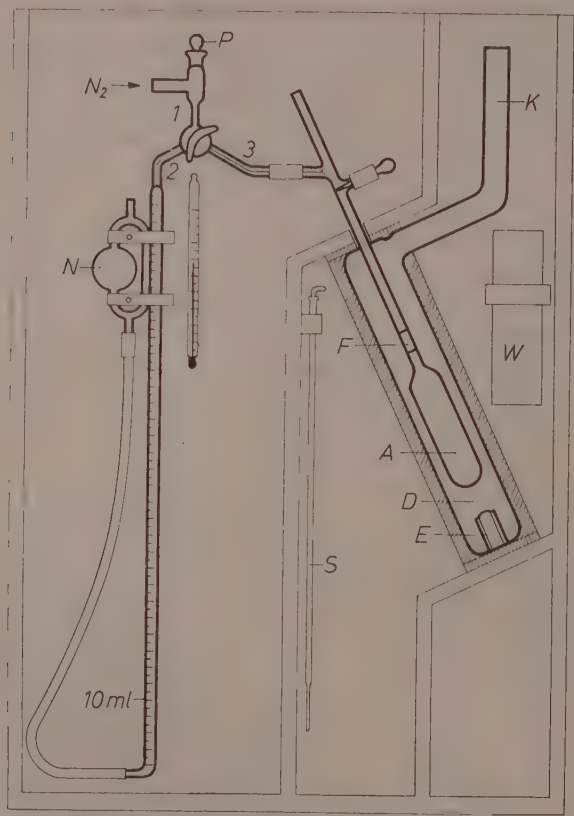


Abb. 1. Anordnung zur Bestimmung der Molmasse durch Gasverdrängung

verdampften Probe aus dem Gefäßteil A nach oben zu verlangsamen. Für schwerflüchtige Stoffe wurde statt des Wägegläschens das in Abb. 2b gezeigte, an einem verkürzten Kettchen eingehängte vergoldete halbzylindrische Kippeimerchen benutzt.

Um eine Messung auszuführen, wurde das Wasser in der Bürette, ohne den Dreiwegehahn zu benetzen, auf die Null-Marke eingestellt, das in Abb. 1 mit S bezeichnete Gasableitungsrohr in die Öffnung des Stiels eingesetzt und trockener Lampenstickstoff über den Hahn in 1-3-Stellung durch das Verdampfungs-

gefäß geleitet. Währenddem wurde die Probe auf einer Mikrowaage eingewogen, sodann das gefüllte Wägegläschen am Gehänge befestigt, nach Entfernung des Gasableitungsrohres mit Hilfe des Arretierstifts in den oberen Teil des Stiels geschichtet und nur lose mit der Kappe verschlossen, um den strömenden Stickstoff entweichen zu lassen. Nach einigen Minuten Wartens wurde der Stöpsel P oberhalb des Dreiwegehahns gelüftet, noch 2 Minuten gewartet, die Verschlußkappe des Gehänges dicht schließend eingedreht, der Hahn in Sperrstellung wie in Abb. 1 gebracht („Zustand I") und gleich darauf das Gehänge durch Anheben des Arretierungsstiftes ausgelöst. Der Zeitpunkt wurde als Beginn notiert und dazu Temperatur und Barometerstand. Nach einer halben Minute wurde der Hahn langsam in 3-2-Stellung gedreht, der sinkende Meniskus in der Bürette fortlaufend mit dem Niveaugefäß abgeglichen und der Stand von Minute zu Minute notiert. Meist wurde nach 3 bis 5 Minuten ein für mindestens 3 Minuten konstantes Volumen erreicht, der Versuch wurde dann als geglückt angesehen, der Barometerstand und die Temperatur an der Gasbürette abermals notiert („Zustand II"), das Gehänge mit dem Wägegläschen wurde herausgezogen, das Gasableitungsrohr eingesetzt und durch Spülen mit Stickstoff wurde die nächste Messung vorbereitet.

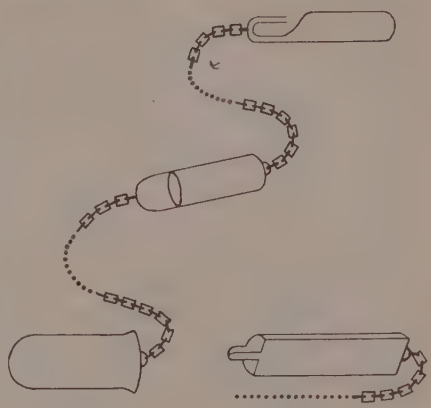


Abb. 2b Abb. 2a

Abb. 2a. Wägegläschen im Gehänge.
Abb. 2b. Kippeimerchen für schwerflüchtige Substanzen

Für die Berechnung der Molmasse nach (I) Gl. (2)

$$M_2{}^* = m_2 R T^c / P V^c$$

wurde die zweite Messung von T^c und P benutzt; die erste diente zur Kontrolle genügender Konstanz während der Versuchszeit. Vom Barometerdruck wurde der Sättigungsdruck des Wassers bei der Temperatur T^c abgezogen, um P zu erhalten; dem an der Bürette abgelesenen Volumen wurde, um V^c zu erhalten, das Volumen der flüssigen oder festen Einwaage zugezählt und außerdem ein kleines Korrekturvolumen, welche sich daraus ergibt, daß nach der Auslösung das Gehänge im heißen Gefäßteil weniger Gas als vorher verdrängt. Diese Korrektur wurde als Blindvolumen mit leerem Wägeglas am Gehänge bestimmt; dabei wurde die Notwendigkeit bemerkt, das Gehänge vor einer Versuchsreihe erst auszuheizen und beim Blindversuch wie beim Versuch in gleicher Weise zu behandeln. Die Waage (von Bunge, Hamburg) war auf Gleicharmigkeit geprüft, der Gewichtssatz an die Eichnormale angeschlossen und die Masse m_2 wurde auf Vakuum reduziert.

Ergebnisse und Diskussion

Neu gegenüber den üblichen Vorschriften war das Abwarten, ob ein maximales verdrängtes Volumen durch eine Zeitspanne konstant bleiben würde. Tab. 1 zeigt an typischen Versuchsprotokollen die

Tabelle 1

Zeit in Minuten	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Benzol	6,2	6,26	6,29	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30	6,29	6,28	6,27	
Benzoesäure	8,5	8,69	8,72	8,72	8,72	8,72	8,70	8,68				
Essigsäure	0,8	3,2	5,9	6,93	6,99	7,01	7,02	7,02	7,02	7,02	7,02	7,01

Bestätigung: nicht nur bei Benzol, sondern auch bei der schwerflüchtigen Benzoesäure, deren Dampf merklich vom idealen Mischungsverhalten abweicht, wird das maximale Volumen durch mehrere Minuten beobachtet und läßt den Schluß zu auf einen der homogenen Mischung im Gefäßteil A äquivalenten Vermischungszustand. Bei Einwaagen $< 0{,}4$ Millimol zeigten sich nur gelegentlich

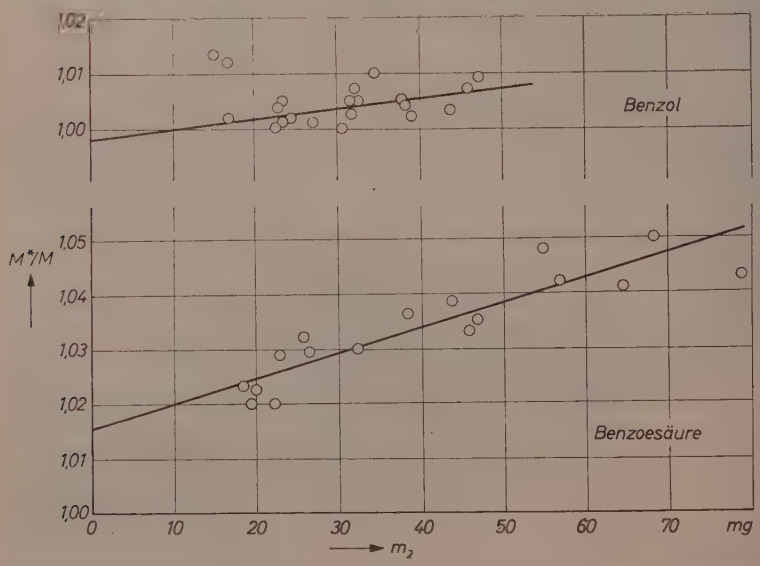


Abb. 3. M^*/M in Abhängigkeit von der Einwaage m_2 in mg. Oben: Benzol, unten: Benzoesäure

beim Verklemmen des ausgelösten Gehänges inkonstante Volumina, bei Einwaagen $> 0{,}5$ Millimol wurden sie dagegen relativ häufig gefunden; sie wurden nicht ausgewertet.

Nach einigen orientierenden Vorversuchen wurden mit α-Methylnaphthalin als Siedebad im ganzen 166 Messungen an 11 verschiedenen Stoffen ausgeführt, die Tab. 2 nach steigenden Siedepunkten geordnet aufzählt. Spalte drei gibt die Anzahl N der Einzelmessungen an. Um die Reproduzierbarkeit abzuschätzen, mußte die Abhängigkeit der scheinbaren Molmasse M^* von der Einwaage berücksichtigt werden; sie war zu erwarten, wenn nicht zufällig die Summe die Virialkoeffizienten des Stickstoffs B_1 und des Probedampfes B_2 gleich dem zweifachen des gemischten Virialkoeffizienten B_{12} ist, und hat sich bei der Mehrzahl der Serien im vermuteten Sinn bestätigt. Am ausgeprägtesten ist die Zunahme bei der Benzoesäure, wie die Eintragung der einzelnen Meßpunkte in Abb. 3 b veranschaulicht. Abnahme der scheinbaren Molmasse mit der Einwaage fand sich nur beim Campher. Soweit die Variation der Einwaagen genügend breit war, wurde die ausgleichende mittlere Gerade konstruiert (Spalte 5 in Tab. 2) und aus den Einzelabweichungen der Meßpunkte von ihr nach $(\Sigma\Delta/[N-2])^{1/2}$ die mittleren Geraden berechnet (Spalte 6). Bei den schwerstflüchtigen der untersuchten Stoffe waren wegen der geringen Sättigungsdampfdrucke nur kleine Einwaagen statthaft und nur ein Mittelwert und die mittlere Abweichung von ihm nach $(\Sigma\Delta/[N-1])^{1/2}$ zu berechnen. Beim Anthracen

Tabelle 2

Stoff	Sp. °C	N	M_2	M_2^*	Δ_{stand}	Δ_{st} $v > 5$	M_2/M_2^*
Benzol	80,1	21	78,1	77,95 + 15 m_2	0,48%	0,28%	0,9974
Cumol	152,5	12	120,2	119,6 + 22 m_2	0,66%	0,30%	0,9983
Brombenzol	155,6	35	157,0	156,2 + 26 m_2	0,55%	0,40%	0,9987
n-Dekan	174,0	10	142,3	142,7	0,50%	—	0,9972
Campher	204	20	152,2	154,5 — 36 m_2	0,29%	0,25%	0,9954
Naphthalin	218	18	128,2	128,8 + 19 m_2	0,38%	0,35%	0,9900
Benzoesäure	249	17	122,1	124,0 + 59 m_2	0,38%	0,30%	0,967
α-Bromnaphthalin	281	9	207,1	210,1	0,48%	0,2 %	(0,9855)
Phthalsäureanhydrid	285,1	10	148,1	149,6	0,72%	—	(0,990)
Azetanilid	305	9	135,2	136,3	0,60%	—	(0,9926)
Anthrazen	351	5	178,2	177,2	0,80%	—	(1,0056)

betrugen die Einwaagen unter 0,15 Millimol und die Streuung war mit $\pm$ 0,8% die größte. Die Unsicherheit des Blindvolumens ($\pm$ 0,01 cm³) und der Ablesung an der Mensur, ebenso Veränderungen des Außendruckes in der Zeitspanne von 8 bis 10 Minuten zwischen Zustand I und II wirken sich bei kleinen Einwaagen als relativ größere Fehler in M^* aus. Sie zeigten sich ebenso bei den kleinen Einwaagen der anderen Serien und die Eintragungen der Spalte 6 mitteln nicht über ein homogenes Material. In Spalte 7 sind die nur aus Einwaagen zwischen 0,2 und 0,4 Millimol (5 bis 10 ml verdrängtes Volumen) berechneten mittleren Fehler angegeben; insgesamt ergeben sie 0,3% als relative mittlere Abweichung vom Mittelwert.

Schon V. Meyer und R. Demuth[6] haben das Verfahren auf die Verdampfung unterhalb der Siedetemperatur ausgedehnt, indem sie zur raschen Diffusion und Erniedrigung des Partialdruckes als Inertgas Wasserstoff anwandten. Von den in Tab. 2 aufgezählten 11 Probestoffen sind die 5 letzten unterhalb ihres Siedepunktes verdampft worden. Der Sättigungsdruck des Anthracens bei 243 °C beträgt nur wenig mehr als $^1/_{10}$ Atm. Unser Verfahren mit dem Kippeimerchen ist wirksamer und der Ausbildung eines definierten Vermischungszustandes günstiger als die Anwendung von Wasserstoff. Die Reproduzierbarkeit wurde nicht beeinträchtigt, insoweit der Sättigungsdruck noch günstige Einwaagen zuließ. Da die kürzeren Verweilzeiten höhere Verdampfungstemperaturen als bei einer Destillation gestatten, läßt sich aussprechen, daß alle bei Wasserstrahlvakuum unzersetzt destillierbaren Stoffe auch der Methode der Gasverdrängung zugängig sind.

In der Arbeit (I) war ein der homogenen Mischung äquivalenter definierter Vermischungszustand berechnet worden, jedoch mit Vernachlässigungen, die nur bei kleinen Abweichungen bis etwa 5% vom idealen Verhalten erlaubt sind. Um schärfer zu prüfen, haben wir im Siedebad von Chlorbenzol Versuche mit Essigsäure ausgeführt, deren Dampf zufolge seiner Assoziation bei 132 °C und 1 Atm. unvermischt ein Verhältnis M^*/M über 1,40, dagegen in homogener Mischung 1,05 bis 1,15 je nach Einwaage zeigen sollte. Die Versuchsprotokolle, von denen Tab. 1 unten ein Beispiel gibt, zeigten beim Fortschreiten der Diffusion des Essigsäuredampfes in Stickstoff ein durch mehrere Minuten konstantes verdrängtes Volumen und damit den definierten

---

[6] R. Demuth und V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **23** (1890) 311.

Vermischungszustand an. Die aus dem verdrängten Volumen berechneten Faktoren M^*/M wurden gegen ϱ (ϱ = Einwaage/Volumen der Zone A des Verdampfungsgefäßes = m_2/V^A) in einem Diagramm aufgetragen und dort mit den Literaturwerten verglichen. Abb. 4 zeigt den Ausschnitt, der unsere Meßpunkte enthält. Die ausgezogenen Isothermen entsprechen der Assoziationskonstante $K(T)$, die HALFORD[7]

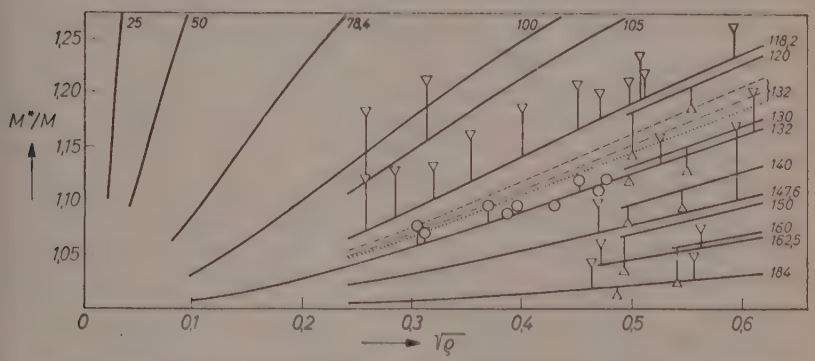


Abb. 4. M^*/M des Essigsäuredampfes in Abhängigkeit von $\sqrt{\varrho}$ (ϱ = Dampfdichte. Ausschnitt. ——— Isothermen nach HALFORD; . . . . . 132°-Isotherme nach TAYLOR; -·-·-·-·- 132°-Isotherme nach JOHNSON und NASH; ------ 132°-Isotherme nach RITTER und SIMONS; △ Meßpunkte nach NAUMANN; ▽ Meßpunkte nach RAMSAY und YOUNG; ○ Meßpunkte nach SCHAARSCHMIDT und VON WEBER

aus Dampfdichten von McDOUGALL[8] bei niedrigen und von FENTON und GARNER[9] bei hohen Temperaturen errechnet hat. Für 132°C sind nach den neueren Angaben von TAYLOR[10], von JONSON und NASH[11] und von RITTER und SIMONS[12] noch drei weitere Isothermen eingetragen. Unsere Meßpunkte haben die gleiche Konsistenz wie die von RAMSAY und YOUNG[13], DRUCKER und ULLMANN[14] und FENTON und GARNER. Sie fallen, was uns selbst überrascht hat, ganz in den Streubereich der verschiedenen neueren Interpolationsformeln. Demnach

[7] J. O. HALFORD, J. chem. Physics. **9** (1941) 859.
[8] F. H. McDOUGALL, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 2584.
[9] T. M. FENTON und W. E. GARNER, J. chem. Soc. [London] **1930** 694.
[10] H. D. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 315.
[11] E. W. JOHNSON und L. K. NASH, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 547.
[12] H. L. RITTER und J. H. SIMONS, J. Amer. chem. Soc. **67** (1945) 757.
[13] W. RAMSAY und S. YOUNG, J. chem. Soc. [London] **49** (1886) 790.
[14] C. DRUCKER und G. ULLMANN, Z. physik. Chem. **74** (1910) 567.

verdient die Gasverdrängung nicht die ihr hinter anderen Methoden widerfahrene Zurücksetzung, sondern ist in der von uns erprobten Form zum Studium mäßiger Assoziationsgrade wohl geeignet.

Die Fehlerschwankungen bei den normalen Dämpfen mit viel geringeren Realabweichungen erklären sich nur aus den Beobachtungsfehlern in V, P und T und den Schwankungen der Außentemperatur und des Druckes. In der Tat war bei der Konstruktion des Gerätes $\pm 0.2\%$ als optimal erreichbare Fehlerschwankung vorausgesehen worden. Durch Thermostatisierung der bei Raumtemperatur gehaltenen Gefäßteile, worauf wir der Einfachheit wegen verzichtet haben, mag diese optimale Verbesserung gegenüber den erreichten $\pm 0{,}3\%$ noch möglich sein.

Der Vergleich der aus der Gasverdrängung errechneten Molmasse M_2^* mit den Formelmolmassen M_2 hat Reinheit der Proben zur Voraussetzung. Benzol, Brombenzol, n-Dekan, Naphthalin, Cumol und α-Bromnaphthalin waren im Zusammenhang anderer Arbeiten einem sorgfältigen Reinigungsverfahren unterworfen, Campher, Benzoesäure, Phthalsäureanhydrid, Acetanilid und Anthracen waren reinste Handelsprodukte und nach Umkristallisieren schmelzpunktsrein befunden. In Spalte 8 der Tab. 2 sind die Verhältniszahlen M/M_2^* eingetragen: darin sind für M_2^* die ausgeglichenen Beträge für 0,3 Millimol Einwaage, bei den eingeklammerten Zahlen die Mittelwerte eingesetzt. Als erstes ergibt sich eine geringere Abweichung von der Formelmolmasse, als aus der Messung des Molvolumens reiner Dämpfe bei Atmosphärendruck zu erwarten wäre. Andererseits hält sich die Abweichung von 1 nur bei den drei leichtestflüchtigen der untersuchten 11 Stoffe innerhalb der Standardabweichung $0{,}3\%$ der Einzelmessung von den Mittelbeträgen, bei den schwerer flüchtigen Stoffen ist sie größer. Soll die Methode nicht nur Vergleichswerte, sondern die Molmasse M_2 selbst liefern, so müssen Regeln zur Abschätzung von M_2/M_2^* bekannt sein. Sie aufzufinden konnte nicht das Ziel dieser Arbeit sein, die an einer kleinen Auswahl verschiedenartiger Probestoffe die Reproduzierbarkeit zu erweisen hatte, während jene Regelmäßigkeiten sich zuerst bei Beschränkung auf Klassen nahe verwandter Stoffe werden sichern lassen.

Aus den bei 243° C untersuchten Stoffen hebt sich der Dampf der Benzoesäure durch die große Abweichung des M_2/M_2^* von 1 heraus. Der starke Anstieg der scheinbaren Molmasse mit der Einwaage (vgl. Abb. 3b) deutet auf einen stark negativen Virialkoeffizient B_2 und wird

naheliegend durch die den Carbonsäuren eigentümliche Zweierassoziation als Folge doppelter Wasserstoffbrückenbindung gedeutet. Die gute Konsistenz der Meßpunkte um eine Gerade erlaubt durch deren Extrapolation auf den reinen Dampf ($m_2 = 2{,}4$ Millimol) den Virialkoeffizienten nach (I) Gl. (10) zu bestimmen: $B_2(243\,^\circ C) = -5{,}6 \cdot 10^3$ cm³/Mol. Formal kann er durch Zweierassoziation gedeutet werden, aber diese nur der Wasserstoffbrückenbindung zuzuschreiben wäre unrichtig, denn andere Stoffe gleicher Molmasse und Atomzahl ohne solche Funktion haben 6° unterhalb des Siedepunktes negative Virialkoeffizienten von 2 bis 3000. Unter den „Clustern" zweier Benzoesäuremoleküle müssen viele mit Orientierungen vorkommen, die VAN DER WAALsche Anziehungskräfte (Dispersions- und Dipol-Dispersionswechselwirkungen), aber keine Wasserstoffbrücken wirksam machen. Das Vorhandensein von Anziehungskräften, die auf geringe Entfernung der Molekülzentren und auf besondere Raumwinkel beschränkt sind, macht die Absonderung physikalisch sinnvoll, vgl. z. B. die Diskussion bei J. S. ROWLINSON[15]. Eine exakte Berechnung der Anteile ist z. Z. nicht durchführbar. Schreibt man von dem obigen Betrag des 2. Virialkoeffizienten die Hälfte den allgemeinen intermolekularen Anziehungskräften zu, so folgt für die Konstante des Assoziationsgleichgewichts durch Wasserstoffbrücken $K(243\,^\circ C) \simeq 4$, bezogen auf Mol im Liter als Konzentrationsmaß.

Die Extrapolation der Molmassen M_2^* auf die Einwaage Null führt nach (I) Gl. (10) nicht zur Formelmolmasse M_2, sondern zu einer Abweichung, die durch den gemischten Virialkoeffizienten B_{12} bestimmt wird. Die Diskussion der Differenz zwischen M_2 und M^* ($m_2 \to 0$) in Spalte 4 und 5 der Tab. 2 soll jedoch aufgeschoben werden, bis Vergleichszahlen aus anderen Methoden greifbar sind.

Herr cand. chem. K. LOESCHCKE hat das Diagramm für Essigsäuredampf aus den Literaturwerten berechnet und gezeichnet. Der Leipziger Glasinstrumentenfabrik vormals R. Goetze danken wir für ihr Eingehen auf unsere Wünsche.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Rostock

[15] J. S. ROWLINSON, Trans. Faraday Soc. 47 (1951) 120.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 176–192 (1959)

Selbstverzweigung und Übertragungsreaktion am Polymeren bei Polystyrol

Von

G. Henrici-Olivé, S. Olivé und G. V. Schulz

(Eingegangen am 14. 1. 59)

Die Übertragungskonstante des Polystyrols gegenüber polymerisierendem Styrol wurde bestimmt, indem letzterem oligomere Polystyrole („α-Polymere") zugesetzt wurden und deren Einfluß auf den Polymerisationsgrad des entstehenden „β-Polymeren" gemessen wurde. Es ergab sich bei 50°C $C_{Poly} = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$. Dieser Wert wurde mit anderen Übertragungskonstanten verglichen und daraus der Schluß gezogen, daß die Übertragung nur zum Teil am tertiären H-Atom geschieht. Außerdem enthält das Makromolekül wahrscheinlich Fehlstellen, die zur Lockerung einzelner H-Atome führen.

Die Bestimmung der gegenseitigen Übertragungskonstanten (Pfropfkonstanten) von Polystyrol (PSt) und Polymethylmethacrylat (PMM) ergibt, daß man leichter PMM auf PSt aufpfropfen kann als umgekehrt.

Bei Kenntnis der Übertragungskonstante kann man berechnen, wieviel Verzweigungsstellen Polymere, die unter bestimmten Bedingungen hergestellt sind, besitzen. Durch Messung der physikalischen Lösungseigenschaften von Polystyrolen, die unter definierten Bedingungen hergestellt wurden, ergibt sich eine Bestätigung des Ergebnisses der kinetischen Messung.

I. Einleitung

Die Auffassung, daß die Polystyrolmoleküle verzweigt sind, ist schon sehr alt[1,2], trotzdem existieren über den Grad der Verzweigung noch keine genauen Angaben. Als der sicherste Weg, zu solchen zu gelangen, erschien uns eine kinetische Analyse der zur Molekülverzweigung führenden Vorgänge.

Eine dieser Reaktionen ist die sogenannte „Selbstverzweigung", die nach Flory[3] darin besteht, daß ein „totes" Polymermolekül an das radikalische Ende einer wachsenden Kette ein Wasserstoffatom

[1] H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320.

[2] T. A. Alfrey, A. Bartovics und H. Mark, J. Amer. chem. Soc. **65** (1943) 2319.

[3] P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 241.

überträgt, wodurch an dem Polymermolekül eine neue Radikalstelle entsteht, welche den Ausgangspunkt für den Seitenzweig bildet. Nimmt man an, daß diese Übertragung am tertiären H-Atom des Polystyrols stattfindet, so gilt folgendes Reaktionsschema:

$$\sim CH_2\text{-}\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{CH}\cdot \quad \sim CH_2\text{-}\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{CH}\text{-}CH_2\sim \xrightarrow{k_ü} \sim CH_2\text{-}\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{CH_2} + \sim CH_2\text{-}\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{\underset{\cdot}{C}}\text{-}CH_2\sim$$

Das hierbei radikalisch gewordene C-Atom ist Ausgangspunkt eines Seitenzweiges. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion (in Mol l^{-1} sec^{-1}) ist

$$v_ü = k_ü c^* \, [\mathrm{Pol}], \tag{1}$$

wenn c^* die Konzentration der wachsenden Ketten in Mol/l und [Pol] die Konzentration des „toten" Polymeren in Grundmol/l bedeuten. Bezeichnen wir allgemein mit $k_{ü x}$ die *absolute Übertragungskonstante* des Stoffes X, mit C_x seine *relative Übertragungskonstante* bezogen auf die Geschwindigkeitskonstante k_w des Kettenwachstums, so gilt

$$C_x \equiv k_{ü,x}/k_w \,. \tag{2}$$

Kennt man die Übertragungskonstante des Polymeren C_{Poly}, so kann man berechnen, welchen Einfluß diese Übertragungsreaktion auf die Verzweigung der entstehenden Polymermoleküle hat.

Eine andere Reaktion, die ebenfalls zu verzweigten Molekülen führt, ist, wie wir kürzlich zeigten[4], die Übertragung eines H-Atoms vom Polymermolekül auf ein Initiatorradikal. Diese Reaktion, die naturgemäß nicht bei thermischer Polymerisation auftritt, kann, je nach Umsatz und Polymerisationsgrad, zu stärkerer Verzweigung führen, als die Selbstverzweigung.

In der vorliegenden Arbeit soll nur die Selbstverzweigung behandelt werden. In vorangegangenen Arbeiten[5,6] zeigten wir, daß man die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion bestimmen kann, indem

[4] G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Makromolekulare Chem. **27** (1958) 166; **28** (1958) 176 und Kunststoffe-Plastics, **5** (1958) 315.

[5] G. V. Schulz, G. Henrici und S. Olivé, J. Polymer Sci. **17** (1955) 45.

[6] G. V. Schulz, G. Henrici und S. Olivé, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 296.

man polymerisierendem Monomeren kurzkettige Polymere (α-Polymere) zusetzt. Diese setzen — analog niedermolekularen Überträgersubstanzen oder Reglern — den Polymerisationsgrad des entstehenden Polymeren (β-Polymeren) herab, ein Effekt, aus dem in einfacher Weise die Übertragungskonstante bestimmt werden kann.

Beim Methylmethacrylat führte dieses Verfahren zu recht übersichtlichen Ergebnissen[6,7]. Beim Styrol jedoch waren die Ergebnisse schwankend und zum Teil widerspruchsvoll. Wir führten dies auf Unregelmäßigkeiten im Bau der Polystyrol-Moleküle zurück[6]. Weitere Versuche ergaben, daß besonders zwei Effekte für diese Unregelmäßigkeiten verantwortlich sind:

1. Styrol, das mit tertiärem Butylcatechol stabilisiert worden ist, ergibt α-Polymere, die auch nach mehrfachem Umfällen noch eine stärkere kettenübertragende Wirkung besitzen. Auch sehr sorgfältiges Auswaschen und mehrmaliges Destillieren des Styrols im Vakuum beseitigt nicht diesen Effekt. Wir führten deshalb die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche mit Styrol aus, dem kein Inhibitor zugesetzt worden war*.

2. Auch sorgfältigst gereinigte α-Polymere haben zum Teil eine beschleunigende Wirkung auf die Polymerisation. Diese Erscheinung wurde an anderer Stelle beschrieben[8]. Bei der Auswertung der Übertragungsversuche muß beachtet werden, daß bereits hierdurch der Polymerisationsgrad herabgesetzt wird, so daß bei Nichtberücksichtigung dieser Beschleunigung eine scheinbar zu hohe Übertragungskonstante resultiert.

Im folgenden wird gezeigt, daß man zu übersichtlicheren und besser verständlichen Ergebnissen kommt, wenn man diese beiden Effekte teils experimentell, teils rechnerisch ausschaltet.

Findet die Übertragungsreaktion in einem polymerisierenden Monomeren statt, das ein anderes Polymeres gelöst enthält, so findet an Stelle des Verzweigungsvorganges ein Pfropfvorgang statt. Im Abschnitt V wird über Versuche berichtet, diese Pfropfkonstanten von Polystyrol auf Methacrylat und umgekehrt zu bestimmen.

---

* Das Styrol wurde uns freundlicherweise von der BASF, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

[7] G. Henrici-Olivé, S. Olivé und G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. **23** (1957) 207.

[8] G. Henrici-Olivé, S. Olivé und G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. **26** (1958) 269.

II. Experimenteller Teil

a) Versuchsmethode

Die Versuche wurden, wie früher beschrieben[5,6], in der Weise durchgeführt, daß kurzkettige Polymere (α-Polymere) dem polymerisierenden Monomeren zugesetzt werden. Sorgt man dafür, daß bei den angewandten Reaktionsbedingungen der Polymerisationsgrad des „β-Polymeren" genügend weit über dem des α-Polymeren liegt, dann wirkt letzteres wie eine niedermolekulare Überträgersubstanz, d. h. es setzt durch die Übertragung den Polymerisationsgrad herab. Aus diesem Effekt ist die Übertragungskonstante berechenbar.

Die Versuche wurden in Dilatometern durchgeführt, so daß Umsatz und Reaktionsgeschwindigkeit bei jedem Einzelversuch ermittelt werden konnten. Der Polymerisationsgrad des entstehenden β-Polymeren wurde, wie früher[6], viskosimetrisch in der Reaktionslösung gemessen und nach der von G. Meyerhoff[9,10] aus eigenen und fremden Messungen mit Ultrazentrifuge und Lichtstreuung gemittelten Gleichung

$$[\eta] = 0{,}348 \cdot P^{0{,}72}\ \mathrm{cm^3\,g^{-1}}; \tag{3a}$$

$$\bar{P}_\eta = 4{,}36 \cdot [\eta]^{1{,}39} \tag{3b}$$

ausgerechnet.

Durch die Übertragungsreaktion am α-Polymeren wird der viskosimetrisch gemessene Polymerisationsgrad des β-Polymeren vom Wert $\bar{P}_{\eta,0}$ auf den Wert $\bar{P}_\eta$ herabgesetzt. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die durch den normalen Kombinationsabbruch beendeten Polymermoleküle eine andere Molekulargewichtsverteilung haben als die durch Übertragung beendeten, da erstere aus zwei, letztere dagegen aus einer Polymerkette bestehen. Die Verteilungsfunktion geht daher vom Koppelungsgrad 2 zum Koppelungsgrad 1 über. Wir haben in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit[11] gezeigt, daß in diesem Fall die relative Übertragungskonstante C_x des Überträgers X durch die Gleichung

$$C_x = \frac{3\,(2+a)}{4\,\bar{P}_{\eta,0}}\left(\frac{\bar{P}_{\eta,0}}{\bar{P}_\eta} - 1\right)\frac{[M]}{[X]} \tag{2}$$

---

[9] G. Meyerhoff, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 355.

[10] G. Meyerhoff und M. Cantow, J. Polymer Sci. **34** (1959) 503.

[11] G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Z. physik. Chem. Neue Folge **19** (1959) 125

zu berechnen ist. Hierbei ist a der Exponent in Gleichung (3a) — in diesem Fall 0,72 —; $[M]$ bzw. $[X]$ sind die Konzentrationen von Monomerem bzw. Überträger in Mol/l. Der Überträger ist in unserem Falle das α-Polymere, das wir in Grundmolen pro Liter rechnen. Wir erhalten so für die Übertragungskonstante des Polymeren

$$C_{Poly} = \frac{2{,}04}{\bar{P}_{\eta,0}} \left(\frac{\bar{P}_{\eta,0}}{\bar{P}_{\eta}} - 1 \right) \frac{[M]}{[P_\alpha]}. \tag{3}$$

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die meisten Übertragungskonstanten des Polystyrols aus der Literatur (Monomeres, Lösungsmittel, Regler) nach Gleichung (3) und analogen Gleichungen neu berechnet werden müssen, sofern zu ihrer Bestimmung nicht der Zahlendurchschnitt des Polymerisationsgrades verwendet wurde[11]. Ferner führen die üblicherweise verwendeten, auf osmotischen Messungen basierenden Eichgleichungen zu Fehlern, da die zu messenden Polymeren i. a. nicht die gleiche Verteilung aufweisen, wie die zur Eichung verwendeten[12].

Als Lösungsmittel bei der β-Polymerisation wurde wie früher Benzol verwendet, da dessen Übertragungskonstante so niedrig ist, daß man sie vernachlässigen kann. Die Übertragung am Monomeren braucht hier nicht besonders berücksichtigt zu werden, da sie in $\bar{P}_{\eta,0}$ enthalten ist[6].

Tabelle 1. *Herstellungsbedingungen der α-Präparate aus inhibitorfreiem Styrol*

Nr	$[\text{Styrol}]_\alpha$ g/l	LM	Initiator	$[I]_\alpha$ g/l	T_α °C	% Umsatz	Fraktionierung mit Methanol aus
I	Block	—	AIBN	15,0	95	50	MÄK**
II	Block	—	AIBN	20,0	85	45	MÄK
III	100	Xylol	AIBN	0,5	139	30	Benzol
IV	100	Xylol	AIBN	1,0	139	18	MÄK
V	100	Xylol	—	—	139	30	Benzol
VI	50	Xylol	—	—	139	25	MÄK
VII	100	Toluol	AIBN	2,0	85	50	Benzol
VIII	100	Benzol	AIBN	2,0	85	45	Benzol
IX	100	Benzol	AIBN	2,0	85	20	MÄK
X	300	Benzol	AIBN	4,0	95	40	MÄK
XI	400	Benzol	AIBN	5,0	95	50	MÄK
XII	100	Benzol	Bz_2O_2	3,0	85	60	MÄK
XIII	100	Benzol	AIBN	0,5+ 5,0 TGB*	85	15	MÄK

* TGB = Thioglycolsäure-Butylester. ** MÄK = Methyläthylketon

[12] G. V. Schulz, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges., physik. Chem. **60** (1956) **199**.

b) Herstellung der Präparate

Die hemikolloiden α-Polymeren, deren Herstellungsbedingungen in Tab. 1 zusammengestellt sind, wurden fraktioniert. In den folgenden Tabellen bezeichnet die römische Zahl das Polymerisat (gemäß Tab. 1), die arabische Zahl die Nummer der Fraktion. Die Polymerisationsgrade der Fraktionen wurden viskosimetrisch gemessen und nach der Eichkurve von MARZOLPH und SCHULZ[13] ausgewertet, die auf Grund kryoskopischer und ebullioskopischer[14] Messungen aufgestellt ist.

III. Die Übertragung an nicht beschleunigenden α-Polymeren

Bei der Herstellung der α-Präparate wurde, wie aus Tab. 1 hervorgeht, Monomerkonzentration, Lösungsmittel, Initiator, Herstellungstemperatur und Umsatz variiert. Außerdem wurde teils aus Methyläthylketon (MÄK), teils aus Benzol fraktioniert. Weiterhin wurde auch die β-Polymerisation unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, wie aus den folgenden Tabellen zu ersehen ist. Es wurde darauf geachtet, daß stets $\bar{P}_\alpha \sim 0{,}05\ \bar{P}_\beta$ war, da auf diese Weise der Einfluß der angewachsenen α-Polymeren auf den Polymerisationsgrad des β-Polymeren vernachlässigt werden kann. (Es läßt sich abschätzen, daß er unterhalb 1% in $\bar{P}_\beta$ bleibt, was innerhalb der Fehlergrenze liegt.) Der Umsatz bei der β-Polymerisation wurde niedrig gehalten ($5 \pm 0{,}5\%$), um die Übertragung am neu entstehenden Polymeren vernachlässigen zu können*.

Von den α-Präparaten verursachten einige eine Beschleunigung der β-Polymerisation[8], während andere keinen solchen Effekt gaben. In diesem Abschnitt verwenden wir nur Präparate, welche nicht beschleunigen. Es handelt sich hierbei um Fraktionen von Substanzpolymeren (I und II), ferner von solchen, die bei relativ hoher Temperatur hergestellt wurden (III, IV, V und VI) und schließlich um ein mit einem Regler (Thioglycolsäure-Butylester) hergestelltes Präparat (XIII). Bei diesen α-Polymeren konnte die Übertragungskonstante direkt nach Gleichung (3) ausgerechnet werden.

---

* Eine sehr geringe Verzweigung tritt, wie sich leicht abschätzen läßt, trotzdem auch am β-Polymeren auf. Da $\bar{P}_{\eta,0}$ jedoch bei demselben Umsatz gemessen wurde, ist dieser Einfluß bereits im Nullwert vorhanden und braucht deshalb nicht besonders berücksichtigt zu werden.

[13] H. MARZOLPH und G. V. SCHULZ, Makromolekulare Chem. **13** (1954) 120.

[14] K. G. SCHÖN und G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 197.

Tabelle 2. *Überprüfung der Gültigkeit von Gleichung (3).*
$[M]_\beta = 5{,}6$ Mol/l; $[AIBN]_\beta = 4{,}88 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; $T_\beta = 50\,°C$

$[P_\alpha]$ g/l	$\overline{P}_{\eta,\beta}$	$C_{Poly} \cdot 10^4$	
Fraktion V,3		$P_\alpha = 170$	$\overline{P}_{\eta,0} = 7\,600$
75	7040	1,7	1,6
	7110	1,5	
100	6500	2,7	1,9
	7100	1,1	
125	6030	3,3	1,8
	6770	1,5	
	6770	1,5	
150	6910	1,1	1,2
	6850	1,2	
200	5920	2,3	2,3
			Mittelwert 1,7
Fraktion I, 5		$P_\alpha = 216$	$\overline{P}_{\eta,0} = 7\,600$
75	7050		1,7
100	7100		1,1
128	6650		1,8
			Mittelwert 1,5

Wir überprüften zunächst die Gültigkeit dieser Gleichung, indem wir die Übertragungskonstante von zwei nicht beschleunigenden Fraktionen bei variierter α-Polymer-Konzentration bestimmten. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, verhält sich das α-Polymere wirklich wie ein niedermolekularer Regler, d.h. es ergibt sich, innerhalb der allerdings ziemlich weiten Fehlergrenzen, derselbe Wert für C_{Poly} unabhängig von $[P_\alpha]$.

Die Übertragungskonstante aller nicht beschleunigenden Fraktionen wurde nun gemäß Gleichung (3) mit einer Konzentration an α-Polymeren (75 g/l) bestimmt. Die in Tab. 3 wiedergegebenen Werte sind jeweils aus 2 bis 3 Messungen gemittelt.

Man sieht, daß die Übertragungskonstante innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom Molekulargewicht des α-Polymeren und den bei seiner Herstellung angewandten Reaktionsbedingungen ist. Auch die Bedingungen der β-Polymerisation sind ohne Einfluß auf die Übertragungskonstante. Der Mittelwert aus sämtlichen Messungen an nicht beschleunigenden Polystyrolfraktionen ist:

$$C_{Poly} \cdot 10^4 = 1{,}9 \pm 0{,}5.$$

Tabelle 3. *Relative Übertragungskonstante C_{Poly} nicht beschleunigender α-Polystyrole*
Konzentration des α-Polymeren 75 g/l;
$[AIBN]_\beta = 4{,}88 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; $T_\beta = 50\,°C$

Fraktion	P_α	$\overline{P}_{\eta,\beta}$	$C_{Poly} \cdot 10^4$
$[M]_\beta = 5{,}6$ Mol/l;		$\overline{P}_{\eta,0} = 7\,600$	
I 5	216	7050	1,7
6	161	7150	1,3
9	96	6600	3,2
12	68	7150	1,3
13	58	6600	3,2
II 6	248	7050	1,7
8	185	7200	1,2
9	160	7150	1,3
IV 2	250	6800	2,6
3	189	6650	3,1
4	142	7000	1,8
5	111	6800	2,6
V 3	170	7230	1,1
VI 3	156	6600	3,2
4	125	6950	2,0
5	93	6900	2,1
XIII 4	193	7100	1,5
5	130	7150	1,3
6	93	7000	1,8
			Mittelwert 2,0 ± 0,5
$[M]_\beta = 2{,}8$ Mol/l;		$\overline{P}_{\eta,0} = 3\,600$	
I 7	133	3400	1,4
8	111	3400	1,4
9	96	3300	2,0
10	86	3280	2,3
11	77	3340	1,8
III 4	116	3300	2,0
			Mittelwert 1,8 ± 0,3

Daraus ergibt sich für die absolute Übertragungskonstante

$$k_{ü} = C_{Poly} \cdot k_w$$
$$k_{ü} = 2{,}3 \cdot 10^{-2}\ [\mathrm{l\,Mol^{-1}\,sec^{-1}}],$$

wenn man nach den Messungen von MATHESON und Mitarb.[15] $k_w = 122\ \mathrm{l \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}}$ setzt. Die Zahlen gelten für 50 °C*.

* Wegen der Temperaturabhängigkeit vgl. Abschnitt VI.

[15] M. S. MATHESON, E. E. AUER, E. B. BEVILACQUA und E. J. HART, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 497; **73** (1951) 1700.

Leider ist der Fehler der Messung ziemlich groß. Das liegt in wesentlichen daran, daß der Effekt sehr klein ist: Der Polymerisations grad wird um 5 bis 10% herabgesetzt und der Umsatz, bis zu der polymerisiert wird, ist nur etwa 5% (um Nebeneffekte auszuschalten) Relativ kleine Meßfehler machen sich daher im Endwert star bemerkbar. Demgegenüber ist der Vorteil der von uns verwendete Methode, daß sie praktisch frei von einigen *systematischen* Fehlern ist die anderen Methoden fast unvermeidlich anhaften.

IV. Die Übertragung an beschleunigenden α-Polymeren

Verschiedene Präparate rufen bei der β-Polymerisation ein Beschleunigung der Bruttogeschwindigkeit hervor, die folgend Regelmäßigkeit aufweist: Je kleiner das Molekulargewicht des α Polymeren, desto größer ist die Beschleunigung. Wie wir kürzlic zeigten[8], wird dieser Effekt durch einen zusätzlichen Kettenstar bewirkt, der offenbar von einer besonderen Stelle der α-Polystyrol Moleküle (Endgruppe oder Kombinationsstelle) verursacht wird.

Durch die Reaktionsbeschleunigung wird der Polymerisationsgra herabgesetzt, ein Effekt, der sich der Herabsetzung durch die Über tragung überlagert und daher zunächst eliminiert werden muß. Wi gingen daher bei der Auswertung folgendermaßen vor: Zur Berechnun der Übertragungskonstante wurde ein korrigierter Nullwert $\bar{P}'_{n_0}$ verwendet, der die erhöhte Startgeschwindigkeit berücksichtigt. Al Maß für diese Erhöhung dient die gemessene Geschwindigkeits erhöhung. Bruttogeschwindigkeit $v_{Br} = -d\,[M]/dt$ und kinetisch Kettenlänge ν sind bekanntlich direkt, bzw. umgekehrt, proportiona der Wurzel aus der Startgeschwindigkeit. Sie werden daher bei eine Vergrößerung der letzteren um prozentual denselben Betrag erhöh bzw. vermindert:

$$v_{Br} = a \cdot v_{st}^{1/2}$$

$$\nu = a \cdot v_{st}^{-1/2};$$

wobei $a = k_w\, k_{ab}^{-1/2}\,[M]$. Daraus folgt

$$\nu \cdot v_{Br} = \nu_0 \cdot v_{Br,0}; \quad \frac{\nu}{\nu_0} = \frac{v_{Br,0}}{v_{Br}}, \qquad (4$$

wobei sich $v_{Br,0}$ und ν_0 auf die normale, v_{Br} und ν auf die beschleunigt Polymerisation beziehen.

Berücksichtigt man die Übertragung am Monomeren (C_M dessen relative Übertragungskonstante) und die dadurch bedingte Verschiebung des Mittelwertes von P, dann ergibt sich bei Verwendung der Gleichung (VI, 6) aus der oben zitierten Arbeit[11] für die normale Polymerisation

$$\frac{1}{\bar{P}_{\eta,0}} = \frac{2}{3+a}\left(C_M + \frac{1}{\nu_o}\right),$$

für die durch α-Polymeres beschleunigte Polymerisation

$$\frac{1}{\bar{P}'_{\eta,0}} = \frac{2}{3+a}\left(C_M + \frac{1}{\nu}\right).$$

Aus beiden Gleichungen folgt

$$\frac{\bar{P}'_{\eta,0}}{\bar{P}_{\eta,0}} = \frac{C_M + 1/\nu_o}{C_M + 1/\nu} = \frac{\nu}{\nu_o}\,\frac{1+\nu_o C_M}{1+\nu C_M}.$$

Einsetzen von (4) ergibt, da die C_M kleine Größen sind,

$$\bar{P}'_{\eta,0} = \bar{P}_{\eta,0}\,\frac{\nu_{Br,o}}{\nu_{Br}}\left[1 + C_M(\nu_0 - \nu)\right]. \tag{5a}$$

Nach neueren Bestimmungen* ist für Styrol $C_M \approx 1 \cdot 10^{-5}$, $\nu - \nu_0$ liegt in der Größenordnung 10^2 bis 10^3, so daß $C_M(\nu_0 - \nu) \ll 1$ ist. Wir können daher den Klammerausdruck ohne wesentlichen Fehler gleich 1 setzen, und verwenden zur Berechnung von C_{Poly} nach Gleichung (3) an Stelle von $\bar{P}_{\eta,o}$ den korrigierten Wert

$$\bar{P}'_{\eta,0} = \bar{P}_{\eta,0}\,\frac{\nu_{Br,0}}{\nu_{Br}}. \tag{5b}$$

Tab. 4 enthält die in dieser Weise berechneten relativen Übertragungskonstanten der beschleunigenden Fraktionen.

Man sieht, daß die Übertragungskonstante der beschleunigenden α-Polymeren bei etwas stärkerer Streuung der Meßwerte fast den gleichen Mittelwert hat wie die der nichtbeschleunigenden Polymeren. Nur bei stärkeren Beschleunigungseffekten scheint eine leichte Tendenz zu höheren Werten von C_{Poly} vorzuliegen, die allerdings kaum außerhalb der Fehlergrenze liegt.

---

* Erscheint demnächst.

Tabelle 4. *Relative Übertragungskonstante C_{Poly} beschleunigender Polystyrole* $[AIBN]_\beta = 4{,}88 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; $T_\beta = 50\,°C$; $[P_a] = 75$ g/l

Fraktion		P_α	$\frac{v_{Br}}{v_{Br,0}}$	$\bar{P}'_{\eta,0}$ n. Gl. (5)	$\bar{P}_{\eta,\beta}$	$C_{Poly} \cdot 10^4$ n. Gl. (3)
$[M]_\beta = 5{,}6$ Mol/l;		$\bar{P}_{\eta,o} = 7600$;		$v_{Br,o} = 3{,}9 \cdot 10^{-6}$ Mol/l · sec		
VIII	3	177	1,11	6850	6230	2,40
	4	136	1,14	6670	6080	2,35
	5	111	1,18	6450	6080	1,60
IX	5	85	1,21	6280	5790	2,25
	6	81	1,20	6330	5780	2,40
	7	73	1,22	6230	5570	3,12
	9	66	1,28	5940	5350	3,04
X	9	117	1,09	6970	6150	3,60
	11	102	1,13	6720	6000	2,88
	14	77	1,18	6440	5550	4,08
	15	71	1,19	6390	5780	2,72
XI	8	124	1,07	7100	6750	1,20
	9	109	1,10	6920	6600	1,12
	10	98	1,10	6920	6600	1,12
	11	94	1,13	6720	6550	0,65
XII	3	150	1,06	7170	6600	1,92
	4	126	1,11	6850	6400	1,68
	5	110	1,15	6610	6100	2,08
	7	89	1,16	6560	6200	1,44
					Mittelwert	2,2
$[M]_\beta = 2{,}8$ Mol/l;		$\bar{P}_{\eta,0} = 3600$;		$v_{Br,0} = 1{,}8 \cdot 10^{-6}$ Mol/l · sec		
VII	6	111	1,19	3020	2740	2,72
	7	91	1,19	3020	2740	2,72
	8	84	1,24	2900	2600	3,20
VIII	3	177	1,14	3160	2840	2,88
	4	136	1,17	3080	2790	2,76
	5	111	1,14	3160	2880	2,48
	6	97	1,23	2930	2640	3,04
	9	64	1,23	2930	2720	2,12
					Mittelwert	2,7

V. Die Pfropfkonstanten zwischen Styrol und Methylmethacrylat

Die Pfropfkonstante von α-Polystyrol gegenüber Methylmethacrylat (MM) führt zu Polystyrolen mit Seitenketten aus PMM. Wir bestimmten die entsprechenden Übertragungskonstanten, indem wir

Methylmethacrylat mit und ohne Zusatz von α-Polystyrolen polymerisierten und den Polymerisationsgrad, wie vorher beschrieben, bestimmten. Da nach den Versuchen von BEVINGTON und MELVILLE[16] PMM durch Disproportionierung abgebrochen wird, ist hier die Gleichung[11]

$$C_{Poly} = \frac{3+a}{2\,\overline{P}_{\eta,0}}\left(\frac{\overline{P}_{\eta,0}}{\overline{P}_{\eta}} - 1\right)\frac{[M]}{[P_\alpha]}$$

zu verwenden. Der Exponent a in Gleichung (3a) ist nach den Versuchen von MEYERHOFF und SCHULZ[17] in Benzol als Lösungsmittel 0,73, so daß der Zahlenfaktor vor der Klammer 1,87 ist. Die α-Polystyrole, welche die Polymerisation am Styrol beschleunigen, tun dieses nicht gegenüber Methylmethacrylat[8].

In Tab. 5 sind einige Übertragungsversuche zwischen Methylmethacrylat und Polystyrol zusammengestellt. Die hieraus sich ergebende Pfropfkonstante (der Pfeil gibt die Richtung des Übergangs des Wasserstoffatoms an) ist

$$C_{\mathrm{PSt} \rightarrow \mathrm{MM}} \cdot 10^4 = 0{,}7 \pm 0{,}2.$$

Tabelle 5. *Relative Übertragungskonstante des α-Polystyrols gegenüber Methylmethacrylat (Pfropfkonstante)*

$[M]_\beta = 2{,}91$ Mol/l; $[AIBN]_\beta = 6{,}1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; $[P_\alpha] = 75$ g/l; $T_\beta = 50\,°\mathrm{C}$; $\overline{P}_{\eta,o} = 13\,400$

Fraktion		P_α	$\overline{P}_{\eta,\beta}$	$C_{Poly} \cdot 10^4$
X	8	131	12 000	0,65
	9	114	12 000	0,65
	10	110	11 500	0,92
	11	97	11 500	0,92
	12	94	12 700	0,31
	13	82	11 300	1,03
	14	77	11 800	0,75
IX	9	66	11 800	0,75
			Mittelwert	0,75

Die Pfropfkonstante von Polymethylmethacrylat als α-Polymerem gegenüber polymerisierendem Styrol wurde früher bestimmt[6] und hat den Wert

$$C_{\mathrm{PMM} \rightarrow \mathrm{St}} \cdot 10^4 = 0{,}4 \pm 0{,}1\,.$$

Es ist danach leichter, Seitenzweige von Polymethacrylat auf Polystyrol zu pfropfen als umgekehrt.

Das PMM hat eine sehr übertragungsaktive Endgruppe[6,7], welche bei kleinen Polymeren (Oligomeren) den mittleren Wert der Über-

[16] J. C. BEVINGTON, H. W. MELVILLE und R. P. TAYLOR, J. Polymer Sci. **14** (1954) 463.

[17] G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, Makromolekulare Chem. **7** (1952) 294; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **56** (1952) 545, 904.

tragungskonstante stark erhöht. Die oben angegebene Konstante $C_{PMM \to PSt}$ ist der für die im Inneren des Moleküls liegenden Gruppen geltende Wert. Über die Endgruppenwerte vergleiche Tab. 6.

VI. Vergleich verschiedener Übertragungskonstanten

In Tab. 6 sind noch einmal die in dieser Arbeit und früher[7] gefundenen Werte der Übertragungskonstanten am Polymeren mit denen der entsprechenden Monomeren zusammengestellt. In der letzten Spalte stehen die absoluten Übertragungskonstanten, die man aus den relativen Konstanten durch Multiplikation mit der Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion k_w erhält. Die Werte für k_w sind von Matheson und Mitarbeitern[15] übernommen.

Tabelle 6. *Die Übertragungskonstanten von Polystyrol (PSt) und Polymethylmethacrylat (PMM) sowie ihrer Monomeren bei 50° C*

α-Polymer bzw. Monomer [*H*-Donator]	β-Polymer [*H*-Acceptor]	$C_{Poly} \cdot 10^4$	k_w [l · Mol⁻¹ sec⁻¹]	$k_ü \cdot 10^2$ [l · Mol⁻¹ sec⁻¹]
a) Übertragungskonstante der Mittelgruppen				
PSt	PSt	1,9	122	2,3
PMM	PSt	0,4	122	0,5
St	PSt	0,1	122	0,1
PMM	PMM	0,2	274	0,5
PSt	PMM	0,7	274	2,0
MM	PMM	0,1	274	0,3
b) Übertragungskonstante der Endgruppe bei PMM				
PMM	PSt	1000	122	12
PMM	PMM	1000	274	27

Vergleicht man die Zahlenwerte der letzten Spalte, so sieht man, daß das radikalische Ende einer Polystyrolkette bzw. einer Polymethacrylatkette etwa gleiche Aktivität als *H*-Acceptor besitzt. Das stimmt auch mit zahlreichen anderen Übertragungsversuchen dieser beiden Polymeren gut überein[18].

Als *H*-Donator ist jedoch Polystyrol erheblich wirksamer als Polymethylmethacrylat oder die beiden Monomeren. Es liegt nahe anzunehmen, daß diese Wirkung jeweils vom α-Wasserstoffatom ausgeht, bei dessen Abgabe ein ziemlich stark resonanzstabilisiertes

[18] G. V. Schulz, Lectures Internat. Symposium on Macromolecular Chemistry Prag 1957.

Radikal entsteht. In diesem Fall sollte aber die Übertragungskonstante des Polystyrols etwa gleich der des Isopropylbenzols sein; doch dieses hat den niedrigeren Wert $0{,}7 \cdot 10^{-4}$*. Daraus kann man schließen, daß im Polystyrol leichter aktivierbare H-Atome vorkommen, als im Isopropylbenzol. Ob es sich dabei um die regulär in der Kette vorkommenden sekundären und tertiären H-Atome handelt oder um statistisch verteilte Störstellen irgendwelcher Art (Verzweigungsstellen, unregelmäßiger Einbau des Monomeren), kann vorläufig nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Ein Hinweis für das Vorliegen leichter aktivierbarer H-Atome ergibt sich indessen daraus, daß die Aktivierungsenergie der Übertragungsreaktion am Polystyrol niedriger zu sein scheint, als diejenige der Übertragung am Isopropylbenzol oder anderer vergleichbarer Modellsubstanzen, wie aus Tab. 7 hervorgeht. Die Temperaturabhängigkeit der relativen Übertragungskonstante entspricht der Differenz der Aktivierungsenergien von Übertragung ($E_ü$) und Wachstum (E_w). Einer positiven Temperaturabhängigkeit von C entspricht eine Aktivierungsenergie, die größer als E_w ist und umgekehrt.

Tabelle 7. *Abschätzung der Aktivierungsenergie der Übertragungsreaktion am Polystyrol im Vergleich zu derjenigen der Übertragung an Modellsubstanzen* (E_w = 7,8 kcal/Mol)

Überträger	$C \cdot 10^4$ 50 °C	60 °C	100 °C	130 °C	154 °C	$E_ü$
Isopropylbenzol	0,7	0,82[18]	2,05[18]	—	—	$> E_w$
Äthylbenzol	—	0,67[18]	1,62[18]	2,9[18]	—	$> E_w$
Polystyrol	1,9	—	2,0[19]	1,8[20]	1,5[20]	$\leq E_w$

Die Übertragungskonstanten von Isopropylbenzol und Äthylbenzol gegenüber Styrol sind von Mayo und Gregg[18a] bestimmt worden. Ihnen entsprechen Aktivierungsenergien von etwa 10 bis 12 kcal/Mol. Für Polystyrol wurde ein Wert für die Konstante bei 100 °C von S. Okamura und K. Katagiri[19] in die Tabelle aufgenommen, der nach unserem Verfahren bestimmt wurde, aber mit Hilfe von α-Polymeren, die auf Grund ihrer Herstellungsbedingungen auch übertragungsaktive Endgruppen aufweisen. (Die Konstante $2 \cdot 10^{-4}$ bezieht sich jedoch nur auf die Übertragung längs der Kette.) Ferner sind Messungen von

* Eigene Messungen; aus den Werten von Mayo und Gregg[18a] bei 60 °C und 100 °C ergibt sich für 50 °C $0{,}65 \cdot 10^{-4}$.

[18a] F. R. Mayo und R. A. Gregg, Disc. Farad. Soc. **2** (1947) 328; vergl. auch G. S. Misra und R. N. Chadha, Makromolekulare Chem. **23** (1957) 134.

[19] S. Okamura und K. Katagiri, Makromolekulare Chem. **28** (1958) 177.

Bevington, Guzmán und Melville[20] in der Tabelle aufgeführt. Diese sind vielleicht mit unseren Messungen nicht streng vergleichbar, da sie mit einer anderen Methode gewonnen wurden. Ihr niedriger Wert weist aber darauf hin, daß im Polystyrol einige Wasserstoffatome relativ leicht abgegeben werden, so daß die zugehörige Aktivierungsenergie noch unter derjenigen der Wachstumsreaktion 7,8 kcal/Mol liegt.

Ebenfalls nach einer anderen Methode hat L. Lim[21] die Konstante bei 50 °C bestimmt, nämlich durch Messung der Übertragung an vergleichbaren Modellsubstanzen (Dimere, Trimere usw. des Styrols). Sein Wert, $3 \cdot 10^{-4}$, liegt innerhalb unseres Streubereiches, jedoch liefern unsere zahlreichen Messungen den niedrigeren Mittelwert $1{,}9 \cdot 10^{-4}$.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von M. Morton und I. Piizma[22] wird die Konstante bei 60 °C als $\ll 5 \cdot 10^{-4}$ angegeben. Das dort angewendete Verfahren (quantitative Trennung des zugesetzten Oligomeren vom neu entstandenen Polymeren durch Fraktionierung) läßt offenbar eine genauere Bestimmung nicht zu. Eigene Versuche mit diesem Verfahren haben uns auf Grund unbefriedigender Ergebnisse veranlaßt, dieses aufzugeben und das in dieser und früheren Arbeiten angewendete Verfahren zu entwickeln.

VII. Übertragung und Verzweigung bei Polystyrol

Auf Grund der in der oben beschriebenen Weise ermittelten Übertragungskonstanten kann man die Verzweigung des thermisch hergestellten Polystyrols vorausberechnen und das Ergebnis durch eine unabhängige Methode prüfen. Würde man Polystyrol stationär bei einem Gewichtsverhältnis 1 : 1 von Polymerem zu Monomerem polymerisieren, dann würde der Wert von C_{Poly} unmittelbar das Verhältnis der entstehenden Verzweigungsstellen zu den polymerisierten Styrolmolekülen angeben. Polymerisiert man durchlaufend, so nimmt der Verzweigungsanteil im Laufe der Polymerisation mit dem Umsatz x zu. Man kann das wie folgt berechnen[23]. Haben wir bei Beginn der Polymerisation $[M]_0$, nach der Zeit t $[M]$ Mole/l Monomeres, so ist

$$[M]_0 \frac{dx}{dt} = k_w c^* \, [M];$$

[20] J. C. Bevington, G. M. Guzmán und H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. et **221** (1954) 453.

[21] L. Lim, private Mitteilung.

[22] M. Morton und I. Piizma, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 5596.

[23] Vergl. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry (Ithaka N. Y. 1953) S. 384ff.

die Geschwindigkeit der Bildung von Verzweigungsstellen Z in Mol/l ist

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_u c^* ([M]_0 - [M]),$$

daher

$$\frac{d[Z]}{dx} = C_{Poly} [M]_0 \frac{[M]_0 - [M]}{[M]} = C_{Poly} [M]_0 \frac{x}{1-x}$$

$$[Z] = C_{Poly} [M]_0 \int_0^x \frac{x}{1-x} dx = C_{Poly} [M]_0 [-\ln(1-x) - x].$$

In einem Grundmol des Polymeren sind dann

$$\frac{[Z]}{x[M]_0} = C_{Poly} \frac{-\ln(1-x) - x}{x}$$

Verzweigungsstellen, und ein Polymermolekül hat im Durchschnitt

$$Z_P = P \cdot C_{Poly} \left(\frac{-\ln(1-x) - x}{x} \right) \tag{6}$$

Verzweigungsstellen. Ist der Umsatz $x = 0{,}1$, so hat die Klammer den Wert 0,053; also bei dem niedrigen Wert von C_{Poly} ist praktisch noch keine Verzweigung vorhanden. Bei 80% Umsatz ist der Klammerausdruck gleich 1, so daß ein Makromolekül im Durchschnitt $P \cdot C_{Poly}$ Verzweigungen besitzt.

Setzt man für Polystyrol den in Abschnitt III ermittelten Wert: $C_{Poly} = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$ ein, so sollte ein thermisches Polymerisat von Styrol nach 10% Umsatz auf 10000 Monomere 0,1 Verzweigungsstelle haben, nach 80% Umsatz jedoch 1,9 Verzweigungsstellen. MEYERHOFF und CANTOW[10] untersuchten in einer ausführlichen Arbeit die Verzweigung von unter verschiedenen Bedingungen hergestelltem Polystyrol. Sie polymerisierten beispielsweise Styrol thermisch bei 60°C bis zu 8% bzw. zu 80% Umsatz und fraktionierten aus beiden Ansätzen eine mittlere Fraktion mit einem Polymerisationsgrad von etwa 10000 heraus. Sie bestimmten dann die Sedimentationskonstanten, Diffusionskonstanten und die Viskositätszahlen dieser Fraktionen. Ein Vergleich ergab, daß, wenn man das nur kurz anpolymerisierte Produkt als unverzweigt ansieht, dann das hoch umgesetzte Produkt 1,5 bis 2 Verzweigungen auf 10^4 Monomere besitzt. Diese Übereinstimmung ist so gut wie man bestenfalls erwarten kann.

Aus den hier beschriebenen Messungen ergibt sich, daß die Verzweigung thermisch hergestellter Polystyrole ziemlich geringfügig ist. Zu höheren Verzweigungsgraden kommt man, wenn man die Polymerisation durch Radikale auslöst, z. B. die durch thermische Zersetzung von Azoisobutyronitril erzeugten[4]. Da solche Radikale von sehr verschiedener Reaktivität sind, kann man durch die Wahl des Initiators Polymere verschiedenen Verzweigungsgrades darstellen. Daß die peroxydisch angeregte Polymerisation zu stärker verzweigten Polystyrolen führt, wurde schon von Schulz und Husemann[24] beobachtet.

Wir danken Frl. Liane Pfeiffer für die sorgfältige Durchführung eines großen Teils der Versuche.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemie sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Monsanto Research S. A., Zürich
und Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

---

[24] G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B **39** (1938) 246.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 193–205 (1959)

Blitzlichtphotometrie

Von

H. T. Witt, R. Moraw und A. Müller

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 23. 1. 59)

Es wird eine empfindliche blitzlichtphotometrische Meßanordnung beschrieben, mit der sehr kleine Absorptionsänderungen von etwa 0,1 % bei einem zeitlichen Auflösungsvermögen von etwa 10^{-5} sec gemessen werden können. Damit werden schnell verlaufende photochemische Prozesse der Untersuchung zugänglich, bei denen im Verlauf der Reaktion nur kleine Konzentrationsänderungen auftreten. Die Meßanordnung wurde bei der Untersuchung der Photosynthese[1] angewandt.

§ 1. Überblick

Für die Untersuchung schneller photochemischer Reaktionen haben sich Methoden bewährt, bei denen die Reaktionen mit Blitzlicht angeregt werden. Mit der hohen Bestrahlungsstärke des Blitzlichtes kann man kurzzeitig relativ große Konzentrationen von Primärprodukten erzeugen. Diese können entweder optisch durch Absorptionsänderungen[2] oder elektrisch durch Leitfähigkeitsänderungen[3] nachgewiesen werden. — Für die Messung von Absorptionsänderungen stehen zwei Verfahren zur Verfügung.

Bei der *Blitzlichtspektroskopie* wird zu einem bestimmten Zeitpunkt nach der Blitzlichtanregung ein größerer Bereich des Absorptionsspektrums auf der Photoplatte eines Spektrographen aufgenommen. Die Absorptionsänderung in Abhängigkeit von der Zeit mißt man, indem zu verschiedenen Zeiten nach der Blitzlichtanregung das Absorptions-

[1] Siehe folgende Mitteilungen in dieser Zeitschrift.

[2] R. G. W. Norrish und G. Porter, Nature **164** (1949) 658. — G. Porter, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. **200** (1950) 284.

[3] H. Rüppel und H. T. Witt, Z. physik. Chem. Neue Folge **15** (1958) 321

spektrum aufgenommen wird. Dazu wird als Meßlicht ebenfalls Blitzlicht benutzt (siehe Abb. 1, oberes Bild).

Die hohe Intensität des Meßblitzlichtes ermöglicht es, daß man trotz der relativen Unempfindlichkeit der Photoplatte noch bei Belichtungszeiten von 10^{-5} sec das Absorptionsspektrum aufnehmen kann. Zur Anregung der Reaktionen muß so viel Energie eingestrahlt werden, daß im Gesamtverlauf der Reaktion Absorptionsänderungen in der Größenordnung von 5% auftreten. Mit dieser Blitzlichtenergie wird durch die damit verknüpfte Dauer der Blitzlichtemission das zeitliche Auflösungsvermögen des Verfahrens festgelegt (10^{-4} bis 10^{-5} sec). Diese Methode wurde von Norrish und Porter[2] eingeführt und mit Erfolg auf eine Reihe von photochemischen Reaktionen in Gasen und Flüssigkeiten angewandt.

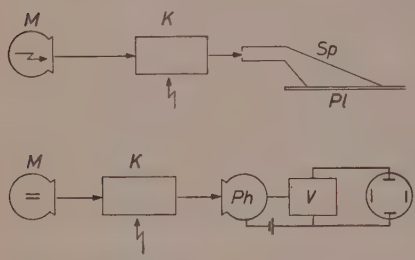


Abb. 1. Oberes Bild: Anordnung zur Blitzlichtspektroskopie. Unteres Bild: Anordnung zur Blitzlichtphotometrie. M = Meßlicht, K = Küvette, Sp = Spektrograph, Pl = Photoplatte, Ph = Photozelle, V = Verstärker. Einzelheiten in § 1.

Bei der *Blitzlichtphotometrie* wird der zeitliche Verlauf der Absorptionsänderungen bei einer bestimmten Wellenlänge nach der Blitzlichtanregung photoelektrisch auf einem Kathodenstrahloszillographen registriert (siehe Abb. 1, unteres Bild).

Als Meßlicht wird monochromatisches Gleichlicht benutzt. Die Absorptionsänderungen als Funktion der Wellenlänge werden ermittelt, indem man die Messungen mit monochromatischem Meßlicht verschiedener Wellenlänge ausführt. Diese Methode wurde schon häufig angewandt[4]. In den bisher beschriebenen Anordnungen ist das Auflösungsvermögen vergleichbar mit dem der blitzlichtspektroskopischen Methode (siehe oben).

In dieser Arbeit wird eine blitzlichtphotometrische Meßanordnung beschrieben, deren Auflösungsvermögen größer ist. Bei Anstiegszeiten von $3 \cdot 10^{-5}$ sec können noch Absorptionsänderungen

[4] N. Davidson, R. Marshall, A. E. Larsh und T. Carrington, J. chem. Physics **19** (1951) 1311. — M. I. Christie, R. G. W. Norrish und G. Porter, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. **216** (1952) 152. — R. Livingston und V. A. Ryan, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 2176.

von 0,1 % gemessen werden. Mit dieser Empfindlichkeit werden auch solche photochemischen Reaktionen der Untersuchung zugänglich, bei denen durch Sättigungserscheinungen die Absorptionsänderungen auch bei sehr hohen Blitzlichtintensitäten maximal nur 0,1 % betragen.

§ 2. Meßanordnung

Die Meßanordnung ist nach folgenden Gesichtspunkten aufgebaut.

1. Messung des zeitlichen Verlaufs von Absorptionsänderungen zwischen 10^{-5} sec und mehreren Minuten.

2. Messung sehr kleiner Absorptionsänderungen (0,1 %). Dazu wird angestrebt, die thermischen und elektrischen Schwankungen der Meßlichtquelle, der Versorgungsspannungen und der Verstärkung kleiner zu halten, als die unumgänglichen statistischen Schwankungen des Photostroms. Außerdem muß eine möglichst große Meßlichtintensität erzeugt werden, um den für das optimale Auflösungsvermögen notwendigen Photostrom einstellen zu können. Ferner muß man dafür sorgen, daß das intensive Blitzlicht und eventuell auftretende Fluoreszenz die Messung nicht stören.

3. Gleichzeitige Messung von Absorptionsänderungen bei zwei verschiedenen Wellenlängen oder gleichzeitige Messung von Änderungen der Absorption und Fluoreszenz.

4. Anregung der photochemischen Reaktionen mit verschiedenen Belichtungszeiten (10^{-5} sec bis zu mehreren Sekunden) und mit verschiedener Frequenz (einmalig, periodisch im Bereich $^1/_{10}$ Hz bis 300 Hz und intermittierend periodisch). Dies erweist sich besonders bei den komplizierten Vorgängen der Photosynthese als notwendig.

Eine für diese Zwecke geeignete Anlage ist schematisch in Abb. 2 skizziert.

a) Aufbau

In der Küvette befindet sich das zu untersuchende photochemisch aktive Stoffsystem. Die Reaktion wird mit Lichtimpulsen verschiedener Dauer über die Lichtwege D oder B angeregt. Das monochromatische Meßlicht M_1 fällt durch die Küvette auf den Sekundärelektronenvervielfacher SEV-1. Ein Teil (M_2) des Meßlichtes kann über einen halbdurchlässigen Spiegel auf den Sekundärelektronenverviel-

facher *SEV*-2 gelenkt werden. Die von den Sekundärelektronenvervielfachern erzeugten Photogleichströme werden durch die angeschlossenen Kompensatoren abgeglichen. Die Ausgänge beider Sekundärelektronenvervielfacher sind über einen Differentialverstärker und über

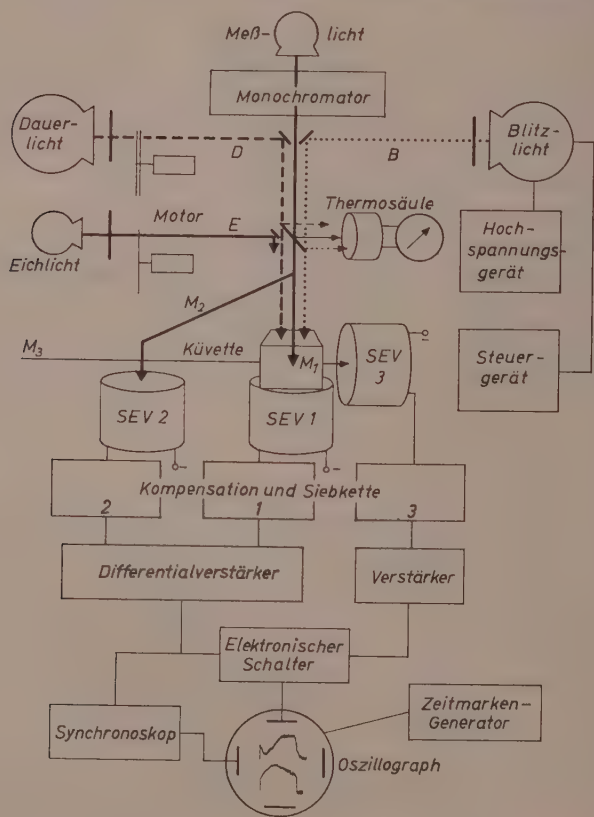


Abb. 2. Blockschema der Apparatur. Einzelheiten in § 2.

einen elektronischen Schalter mit einem Kathodenstrahloszillographen verbunden.

Intensitätsänderungen, die durch Absorptionsänderungen in der Küvette im Meßlichtstrahl M_1 zustande kommen, werden über den *SEV*-1 auf dem Oszillographen zur Anzeige gebracht. Intensitätsänderungen, die durch Schwankungen der Meßlichtquelle in den Licht-

strahlen M_1 und M_2 hervorgerufen werden, kompensiert der Differentialverstärker*. — Das Blitzlicht und eventuell auftretende Fluoreszenz werden durch Filter vom *SEV*-1 ferngehalten (siehe b und d). Eventuell doch noch auftretende Durchschläge können im Verhältnis 1 : 100 ebenfalls mit Hilfe des Differentialverstärkers kompensiert werden. Dazu wird ein Teil des Blitzlichtes auf den *SEV*-2 geleitet.

Mit dem *SEV-3* kann gleichzeitig neben der vom *SEV-1* gemessenen Absorptionsänderung bei der Wellenlänge λ_1 eine weitere Absorptionsänderung bei der Wellenlänge λ_2 oder eine vom System emittierte Fluoreszenz gemessen werden. Das monochromatische Meßlicht der Wellenlänge λ_2 (Lichtstrahl M_3) durchstrahlt die Küvette senkrecht zum Lichtstrahl M_1. (Monochromator und Meßlichtquelle zur Erzeugung des Meßlichtes der Wellenlänge λ_2 sind in der Abb. 2 nicht mit eingezeichnet.)

Zur gleichzeitigen Registrierung z. B. von Absorptionsänderung und Fluoreszenzintensität werden die entsprechenden Signale der *SEV-1* und *-3* über einen elektronischen Schalter auf dem Oszillographen gleichzeitig zur Anzeige gebracht. Die Verstärker zwischen den Ausgängen der Sekundärelektronenvervielfacher und dem Oszillographen besitzen eine Bandbreite von 0 bis 10^5 Hz bei einer Gesamtverstärkung von 10^4. — Die Zeitauslenkung des Elektronenstrahles ist mit dem Signal über ein Synchronoskop synchronisiert. — Die Zeiteichung erfolgt durch Helligkeitsmodulation des Elektronenstrahls mit Hilfe eines RC-Generators.

b) Monochromator

Absorptionsänderungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge werden mit einem Prismenmonochromator (z. B. Leiss, Apertur 1 : 7) ausgemessen; als Meßlichtquelle wird eine Wolfram-Fadenlampe (40 W, 6 V) benutzt. Zur genauen Bestimmung der Absorptionsänderungen in Abhängigkeit von der Zeit wird intensives monochromatisches Meßlicht benötigt. Dies wird mit Hilfe von jeweils 2 aufeinander abgestimmten Präzisionsinterferenzfiltern erzeugt. Das eine Filter befindet

---

* Für Präzisionsmessungen von langzeitigen Absorptionsänderungen (Minuten) sind modulierte Meßlichtstrahlen geeigneter, so wie dies an anderer Stelle[5] beschrieben wurde.

[5] L. N. M. Duysens, Thesis, Utrecht, 1952. — B. Chance, L. Smith und L. Castor, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 12 (1953) 289.

sich im Strahlengang des Meßlichtes zwischen Meßlichtquelle und Küvette, das andere Filter zwischen Küvette und Sekundärelektronenvervielfacher. In diesem Falle wird als Meßlichtquelle eine Wolfram-Wendel-Lampe (100 W, 12 V) benutzt, die über Linsen mit großer Apertur vergrößert und unscharf in der Küvettenebene abgebildet wird. Als Spannungsquelle für die Meßlichtquellen dienen parallelgeschaltete Akkumulatoren mit einer Kapazität von ~ 500 A·h. Die Akkumulatoren werden nur in dem optimalen Bereich ihrer Entladungscharakteristik zur Messung benutzt. Durch die Form des Lampengehäuses und durch die Stellung der Lampe kann man erreichen, daß die konvektierende Luft keine störenden Schwankungen in der Lichtintensität erzeugt. — Die zur Einstellung des optimalen Photokathodenstroms (s. § 3) notwendige monochromatische Meßlichtintensität erfordert bei der zur Verfügung stehenden Lampenleistung im sichtbaren Spektralbereich eine Linienbreite der Interferenzfilter von $\Delta\lambda \approx 10$ mμ.

c) Meßküvette

Die doppelwandig ausgebildeten Meßküvetten können mit einem angeschlossenen Thermostaten zwischen 0° und +60° auf $\pm\,{}^1/_{10}$°C konstant gehalten werden. Die Küvetten können mit verschiedenen Gasen durchströmt oder evakuiert werden. Die Küvetten sind unmittelbar vor der Photokathode des Sekundärelektronenvervielfachers angebracht. Auf diese Weise wird auch das an inhomogenen Stoffsystemen (Pflanzenzellen) gestreute Meßlicht zum größten Teil von den Sekundärelektronenvervielfachern mit eingefangen.

Die Wärmestrahlung aller auf die Küvette einfallenden Lichter wird durch Wasserfilter (3 cm Dicke), Calflexinterferenzkantenfilter (Balzers) und Wärmeschutzfilter KG 3 (Schott) von dem Meßobjekt abgeschirmt.

d) Empfänger

Als Meßlichtempfänger dienen ausgesuchte Sekundärelektronenvervielfacher *SEV* (RCA 6217 oder Fernseh-Darmstadt FS 9—A) mit planer Photokathode. An der Photokathode wird durch entsprechend hohe Meßlichtintensitäten der maximal zulässige Photokathodenstrom ($4 \cdot 10^{-7}$ A) erzeugt (siehe § 3). Damit ist die einstellbare Verstärkung des *SEV* festgelegt; sie beträgt ~ 200 und ist gerade so groß, daß der zulässige Höchstwert des Anodenstroms (10^{-4} A) nicht überschritten

wird. Die Versorgungsspannung (300 bis 500 V) wird aus einem hochstabilisierten Netzgerät geliefert. Das Gehäuse ist mit Mu-Metall und Eisen gegen vom Blitzlicht erzeugte magnetische Störungen abgeschirmt.

Der Anodenstrom erzeugt am Anodenwiderstand ($10^5 \Omega$) einen Spannungsabfall von einigen Volt, der durch eine Gegenspannung kompensiert wird. Bei Absorptionsänderungen von 0,1 % entstehen Spannungsänderungen von einigen 10^{-2} Volt. Für eine Signalgröße von einigen Zentimetern auf dem Bildschirm des Oszillographen erfordert dies etwa eine 5000fache elektronische Nachverstärkung.

Die Abschirmung des intensiven chromatischen Blitzlichtes vom *SEV* erfolgt — abgesehen von dem monochromatischen Interferenzfilter — durch zusätzliche Glas- und Interferenzkantenfilter, die auf der Photokathode des *SEV* angebracht sind.

e) Eichung

Mit einer Differential-Thermosäule kann in der Meßobjektebene die absolute Bestrahlungsstärke und die Intensitätsverteilung in den verschiedenen Lichtbündeln ausgemessen werden.

Zur Eichung von Absorptionsänderungen in der Größenordnung von 0,1 % wird das Meßlicht M_1 mit einem Graufilter genau bekannter Durchlässigkeit z. B. um 10 % geschwächt. Diese Schwächung wird von der Eichlichtquelle mit einem monochromatischen Zusatzlicht E (siehe Abb. 2) wieder aufgehoben. Daran anschließend wird das Zusatzlicht E mit zwei Graufiltern um z. B. 99 % geschwächt. Auf diese Weise lassen sich bekannte und sehr kleine Eichlichtintensitäten herstellen, die etwa 0,1 % der Meßlichtintensität betragen. Durch Modulation des Eichlichtes mit rotierenden Sektorscheiben verschiedener Frequenz kann die Meßanordnung auf diese Weise auch in Abhängigkeit von der Frequenz geeicht werden.

f) Blitzlichterzeugung

Für die Erzeugung *langer* Lichtblitze (10^{-3} sec bis 1 Sekunde) werden luftgekühlte Wolframlampen (1000 W, 110 V, 8 Wendeln, Gesamtfläche 10 mm × 10 mm) verwendet. Mit zwei gleichzeitig, aber mit verschiedener Frequenz rotierenden Sektorscheiben (⌀ 80 cm) kann das Verhältnis von Anstiegszeit zur Gesamtdauer der Lichtblitze stets kleiner gehalten werden als 1 : 10.

Kurze Lichtblitze (10^{-5} bis 10^{-4} sec) werden durch Entladung von Hochspannungskondensatoren über gasgefüllte Röhren hergestellt. Zur Anpassung an verschiedene Lampentypen sind die Hochspannung variabel (0 bis 3000 V) und die Kondensatoren (0,5 bis 200 μF) auswechselbar.

Als Lampe mit einer Blitzdauer von etwa 10^{-5} sec (Energie: 20 Ws bei überhöhter Betriebsspannung von 2500 V) eignet sich die Type XIE 200 (Osram), als Lampe mit einer Blitzdauer von 10^{-4} sec (Energie:

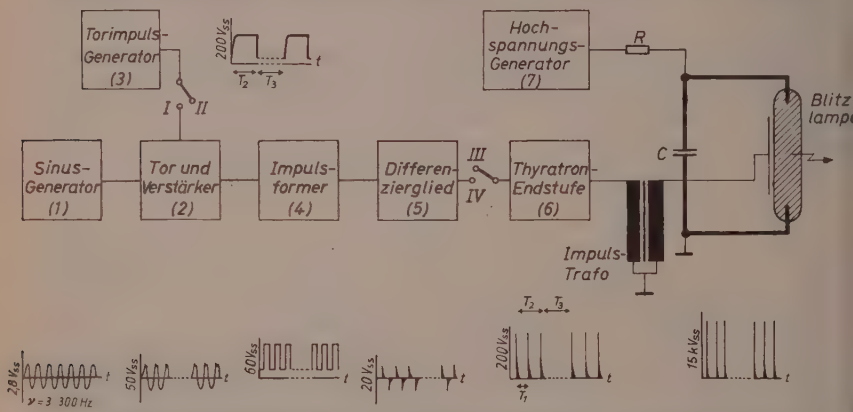


Abb. 3. Blockschaltbild des Elektronenblitzgerätes. Unter den einzelnen Stufen sind die in ihnen erzeugten elektrischen Spannungsverläufe schematisch dargestellt. Einzelheiten in § 2.

75 Ws bei 1000 V) die Type 00G63 (Vakuumtechnik GmbH). Die Osram-Lampe eignet sich auch für die Herstellung periodischer Blitze (bis 1000 Hz).

Durch die Erzeugung entsprechender Zündimpulse (15 kV_{ss}) können die Blitzlampen einmalig, periodisch ($^1/_{10}$ Hz bis 300 Hz) oder intermittierend periodisch Licht emittieren. Das Blockschaltbild eines Zündgerätes mit entsprechenden Steuereigenschaften ist in Abb. 3 dargestellt. Das frequenzbestimmende Element des Steuergerätes ist ein RC-Generator (1), dessen sinusförmige Wechselspannung stetig zwischen 3 Hz und 300 Hz verändert werden kann (T_1). Die Wechselspannung wird verstärkt (2); die Verstärkerstufe bietet gleichzeitig die Möglichkeit, den Durchgang der Wechselspannung zu steuern. Das geschieht dadurch, daß die Rechteckimpulse eines Torimpulsgenerators

(3) (freischwingender Multivibrator) bei niedrigen Spannungen (Zeitbereich T_3) die Verstärkerhexode über ihr zweites Steuergitter sperrt, und bei hohen Spannungen (Zeitbereich T_2) öffnet. T_2 ist variabel. In einem Impulsformer (4) (Schmitt-Trigger-Schaltung) wird die verstärkte Sinusspannung in Rechteckimpulse umgeformt, die im RC-Glied (5) differenziert werden. Von den dabei entstehenden kurzzeitigen positiven und negativen Impulsen werden die positiven dazu benutzt, ein Thyratron (6) zu zünden. Das Thyratron läßt sich auch in selbständiger Kippschaltung betreiben, wenn der Schalter in Stellung III steht. Dieser selbständige Betrieb dient zur Erzeugung der niedrigen Frequenzen von $^1/_{10}$ Hz bis 3 Hz. — In der Kathodenzuleitung des Thyratrons liegt die Primärwicklung eines Impulstransformators. Wird das Thyratron gezündet, so entlädt sich ein Kondensator über Thyratron und Transformator. Sekundärseitig entstehen dabei steile Impulse von 15 KV_{ss}, die der Zündelektrode der Blitzröhre zugeleitet werden. — Die Blitzlichtanlage ist durch ein Eisengehäuse und elektrische Störschutzfilter nach außen abgeschirmt.

§ 3. Auflösungsvermögen.

Aus dem Beerschen Gesetz folgt für kleine Absorptionsänderungen $\Delta\alpha$ ($< 1\,^0/_0$):

$$\Delta\alpha \approx \Delta L/L = \Delta I/I \tag{1}$$

$$\Delta\alpha = \alpha' - \alpha = \ln(L/L'),\ \Delta L = L - L',\ \Delta I = I - I',\ I = E \cdot L,$$

L = Meßlichtintensität vor der Reaktion,
I = Photokathodenstrom vor der Reaktion,
E = Empfindlichkeit der Photozelle.
Die gestrichenen Größen gelten während der Reaktion.

Der Messung der Absorptionsänderung ist eine untere Grenze gesetzt, wenn die Stromänderung ΔI mit der unumgänglichen statistischen Stromschwankung $\Delta i = \sqrt{\overline{(i-\bar{i})^2}}$ vergleichbar wird: $\Delta I_{\min} \approx \Delta i$.

In der oben beschriebenen Anordnung werden diese statistischen Stromschwankungen im wesentlichen durch den Schroteffekt des vom Licht an der Photokathode ausgelösten Photokathodenstroms I verursacht. Die statistischen Schwankungen, verursacht durch die Sekundärelektronenemission[6], den Arbeitswiderstand am SEV und die nach-

[6] W. Shockley und I. R. Pierce, Proc. I.R.E. 26 (1938) 321.

geschalteten Verstärker, können dagegen in 1. Näherung vernachlässigt werden. Für den Schroteffekt[7] gilt:

$$\Delta i = 5{,}6 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{I \cdot \Delta\nu}\ \text{Amp},\ \Delta\nu = \text{Frequenzbereich in Hz.}$$

Somit ergibt sich für das Auflösungsvermögen, definiert durch $1/_{\Delta\alpha_{\min}}$

$$1/_{\Delta\alpha_{\min}} = I/\Delta I_{\min} \approx I/\Delta i = 1{,}8 \cdot 10^9 \sqrt{I/\Delta\nu} = 1{,}8 \cdot 10^9 \sqrt{(LE)/\Delta\nu}. \quad (2)$$

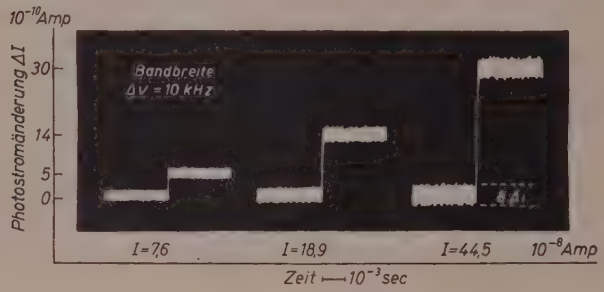


Abb. 4. Photostromänderung ΔI bei konstanter Absorptionsänderung $\Delta\alpha = \Delta I/I$ bei verschiedenen Photoströmen I.

Das maximale Auflösungsvermögen der Absorptionsänderung wird also erreicht, wenn man ausgesuchte Photozellen mit hoher Empfindlichkeit E verwendet und wenn man eine möglichst große, und zwar so hohe monochromatische Meßlichtintensität L erzeugt, daß durch diese Intensität eine Deformation der Photokathode noch gerade ausgeschlossen wird.

Aus Gl. (2) folgt für konstantes $\Delta\nu$:

$$\Delta I/\Delta i = 1{,}8 \cdot 10^9 \cdot \sqrt{I/\Delta\nu} \cdot \Delta I/I = \text{const}\ \sqrt{I} \cdot \Delta I/I. \quad (3)$$

Hält man $\Delta I/I = \Delta\alpha$ konstant, so wird nach Gl. (3) das „Signal-Rausch"-Verhältnis $\Delta I/\Delta i$ mit zunehmendem Photostrom immer günstiger. Qualitativ überblickt man dies anhand der in Abb. 4 wiedergegebenen Messungen, die mit der oben beschriebenen Apparatur an einem *SEV FS 9-A* durchgeführt wurden. Die Strichdicke der Kurven wird durch die Maximalwerte der statistischen Photostromschwankungen $\Delta i_{\max}$ erzeugt. Aus diesen Maximalwerten $\Delta i_{\max}$ kann man

[7] W. Schottky, Ann. d. Phys. **57** (1918) 541/567.

die statistische Stromschwankung Δi ausrechnen; es gilt bei einer Bandbreite von 10 kHz $\Delta i = {}^1/_8\, \Delta i_{max}$[8].

In Abb. 5 ist das Verhältnis $\Delta I/\Delta i$ in Abhängigkeit von I dargestellt. Das Verhältnis $\Delta I/\Delta i$ nimmt proportional mit $\sqrt{I}$ zu, bis bei einer Photokathodenstromstärke von $5 \cdot 10^{-7}$ Amp — wahrscheinlich durch

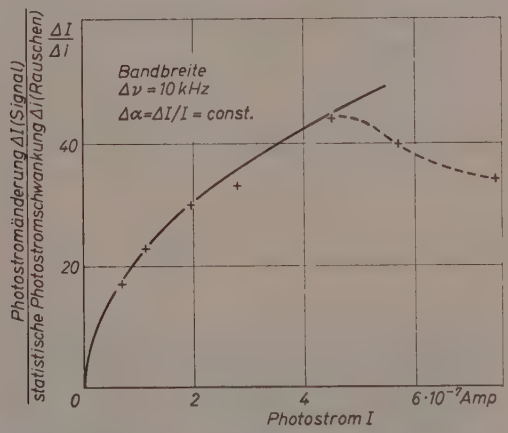


Abb. 5. Verhältnis von Photostromänderung ΔI und statistischer Photostromschwankung Δi in Abhängigkeit vom Photostrom I bei konstanter Absorptionsänderung $\Delta\alpha = \Delta I/I$.

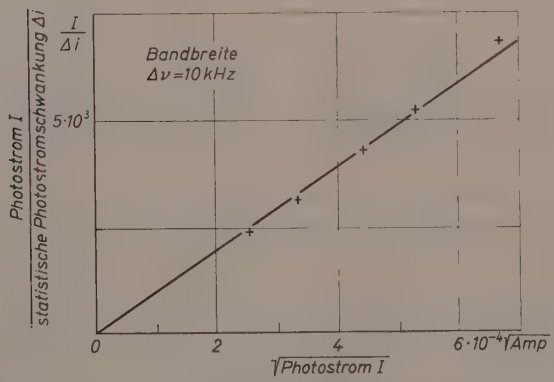


Abb. 6. Verhältnis von Photostrom I und statistischer Photostromschwankung Δi in Abhängigkeit von $\sqrt{\text{Photostrom}\, I}$.

[8] V. D. Landon, Proc. I.R.E. **29** (1941) 2,50.

Deformation der Photokathode — das Verhältnis von $\Delta I/\Delta i$ wieder abnimmt. Der günstigste Arbeitsbereich der Apparatur liegt also bei einem Photokathodenstrom von etwa $4 \cdot 10^{-7}$ Amp. — Das Auflösungsvermögen $I/\Delta i$ in Abhängigkeit von $\sqrt{I}$ ist in Abb. 6 wiedergegeben. Das Auflösungsvermögen nimmt, wie theoretisch zu erwarten [siehe Gl. (2)], proportional mit $\sqrt{I}$ zu. Bei einem Photokathodenstrom von $I = 4 \cdot 10^{-7}$ Amp und bei einer Anstiegszeit von $3 \cdot 10^{-5}$ sec kann man noch Absorptionsänderungen von $\Delta_{\alpha_{\min}} = \frac{\Delta I}{I} = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ unterscheiden; den zeitlichen Verlauf von Absorptionsänderungen kann man bei dieser Empfindlichkeit noch gut ausmessen, wenn $\Delta\alpha = 0{,}1\,\%$ beträgt.

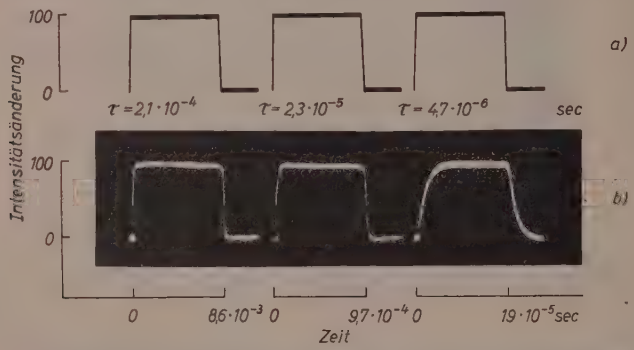


Abb. 7. a) Zeitlicher Verlauf der Lichtimpulse, mit denen der Sekundärelektronenvervielfacher am Eingang der Meßanordnung belichtet wurde. τ = Anstiegszeit der Lichtimpulse. b) Zeitlicher Verlauf der Spannung am Ausgang der Meßanordnung. Aus der Anstiegszeit des verzerrten Spannungsverlaufes läßt sich die Gesamtbandbreite der Meßanordnung bestimmen (s. u.).

Das gemessene Auflösungsvermögen kann man mit dem theoretischen nach Gl. (2) vergleichen. Setzt man in Gl. (2) für den Frequenzbereich $\Delta\nu$ näherungsweise die Gesamtbandbreite (0 bis 10^4 Hz, s. u.) der Apparatur ein, so ergibt sich bei den verschiedenen Photoströmen ein theoretisches Auflösungsvermögen $(\Delta I/I)_{\min}$, das ungefähr um $50\,\%$ größer ist als das experimentelle Auflösungsvermögen. Dieser Unterschied ist zum Teil auf in der Rechnung nicht berücksichtigte statistische Schwankungen zurückzuführen, die durch die Verstärkung im Sekundärelektronenvervielfacher zustande kommen; denn $\Delta i_{\max}$ bzw. Δi wurden unter Berücksichtigung der Verstärkung aus den

statistischen Stromschwankungen am Ausgang des *SEV* ermittelt. — Zur Messung von langsameren Absorptionsänderungen wird die Bandbreite durch Siebglieder beschnitten; dann nimmt das Auflösungsvermögen der Absorptionsänderung nach Gl. (2) entsprechend zu.

Die Gesamtbandbreite wurde aus der Verformung eines bekannten rechteckförmigen Lichtimpulses bei Durchgang durch die Apparatur bestimmt (siehe Abb. 7). Der Lichtimpuls wurde mit einer hochtourig rotierenden Sektorscheibe vor einer punktförmigen Lichtblende erzeugt: Anstiegszeit $\tau = 4{,}7 \cdot 10^{-6}$ sec. Aus der Anstiegszeit des verformten Impulses $\tau' = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ sec am Ausgang der Meßanordnung ergibt sich die Gesamtbandbreite der Apparatur zu $0{,}35/\tau' = 10^4$ Hz.

Die Meßanordnung wurde zur Untersuchung der Photosynthese verwendet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Max-Buchner-Forschungsstiftung danken wir sehr für personelle und sachliche Unterstützung der Arbeit.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 206—218 (1959)

Untersuchungen der Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen durch adiabatische Verdichtung

I. Teil: Untersuchungsmethode

Von

A. Martinengo und H. Gg. Wagner

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 28. 1. 59)

Zusammenfassung

Zur Untersuchung des Reaktionsablaufes schneller Gasreaktionen wurde die „Methode der adiabatischen Kompression" weiter entwickelt. In der vorliegenden Arbeit wird eine Kompressionsapparatur beschrieben, die es möglich macht, Gasreaktionen zwischen 10^{-4} und 10^{-1} sec (z. B. Reaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftgemischen) unter einstellbaren Bedingungen von Temperatur, Druck und Volumen zu untersuchen.

Zur Untersuchung schnell verlaufender Gasreaktionen ist es notwendig, in einem Gemisch die für den Beginn der Reaktion erforderlichen Bedingungen (Druck, Temperatur) in sehr kurzen Zeiten einzustellen. Für Reaktionen, deren Anlaufzeiten zwischen 10^{-7} und 10^{-4} sec liegen, bietet die Stoßwellentechnik ein geeignetes Mittel zur Verfolgung des Reaktionsablaufes[1]. Zur Untersuchung von Reaktionen zwischen 10^{-4} sec bis zu etwa $^1/_{10}$ Sekunde eignet sich besonders die Methode der adiabatischen Kompression.

Diese Methode besteht darin, daß man Temperatur und Druck, bei denen die Reaktion anlaufen soll, durch eine plötzliche, starke Kompression des Gases mittels eines schnell bewegten Kolbens auf ein festes Endvolumen einstellt. Das setzt voraus, daß der Anstieg in Druck und Temperatur von den Ausgangs- bis zu den Endwerten der Kompression hinreichend schnell erfolgt. Erst nach Erreichen der Endkompression soll die Reaktion unter bekannten Bedingungen von

[1] J. P. Tönnies und A. F. Green, Chemische Reaktionen in Stoßwellen, Darmstadt 1958.

Druck und Temperatur bei konstantem Volumen ablaufen. Während der Kompression erreicht das Gas eine nennenswerte Reaktionsgeschwindigkeit erst bei Temperaturen, die wesentlich über denen der Wand liegen, da diese ja nicht mit erhitzt wird. Die Geschwindigkeit der Verdichtung muß so groß sein, daß das letzte Temperaturintervall bis zur Kompressions-Endtemperatur, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit bereits merklich anzusteigen beginnt, in sehr kurzen Zeiten durchlaufen wird, so daß möglichst keine nennenswerten Umsetzungen stattgefunden haben können. Abhängig von der Größe des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit gibt es daher für eine Gruppe von Reaktionen (z. B. Reaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen) eine Mindestgeschwindigkeit der Verdichtung, die man in der letzten Phase der Kompression erreichen muß. Damit keine Stoßwellen auftreten, muß für die Kolbengeschwindigkeit v immer gelten $v \ll c$ (c = Schallgeschwindigkeit). Nach Einstellung der Kompressions-Endtemperatur verstreicht im allgemeinen eine gewisse Zeit bis zum Einsetzen einer merkbaren Reaktion, die als Zündverzug oder „Induktionszeit" bezeichnet wird. Bis zu Induktionszeiten von etwa $^1/_{10}$ Sekunde kann unter Bedingungen der adiabatischen Kompression ein Austausch durch Diffusion nur zwischen den randnahen Teilen der Wand stattgefunden haben[2]. Da die Wand aber um einige hundert Grad kälter ist als das Gemisch, sind diese Gemischteile schon stark abgekühlt und werden deshalb kaum zur Reaktion beitragen. Deshalb ist ein Wandeinfluß weitgehend ausgeschaltet, und man braucht die vielfach sehr komplizierten Wandreaktionen bei Vermutungen über die Kinetik der beobachteten Reaktionen nicht zu berücksichtigen.

Die konstruktiven Schwierigkeiten beim Bau einer Apparatur zur schnellen Kompression eines Gases ergeben sich u. a. aus folgenden Anforderungen: bei der Untersuchung der Reaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen unter den Bedingungen der adiabatischen Kompression sollte die Kolben-Endgeschwindigkeit etwa zwischen 10 und 20 m/sec liegen. Nach Erreichen der Kompressions-Endwerte soll der Kolben auf einem Weg von wenigen $^1/_{10}$ mm abgebremst werden (siehe unten) und in Ruhe bleiben, damit die zu beobachtende Reaktion bei einem konstanten und genau definierten Endvolumen abläuft. Will man ein Kolbensystem mit einer Masse von mehreren Kilogramm und einer Geschwindigkeit von etwa 20 m/sec auf einem Weg von

[2] W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Berlin 1939; O. M. Todes, Acta physiochim. URSS **5** (1936) 785.

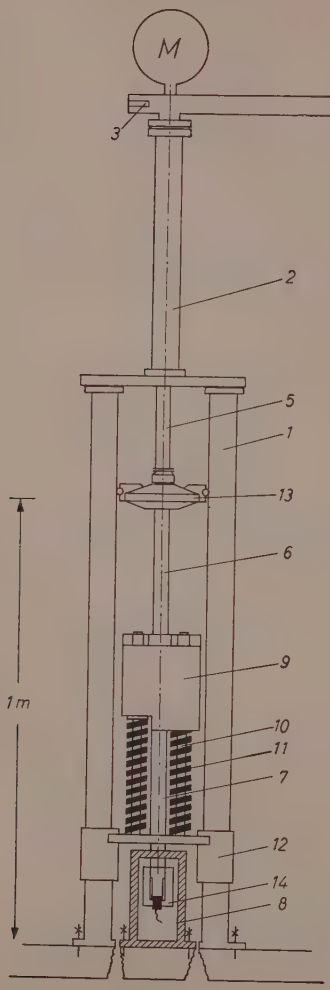


Abb. 1.

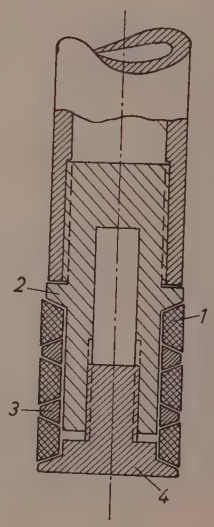


Abb. 2.

Abb. 1. Aufbau der Kompressionsapparatur. 1: Trägersäulen; 2: Treibzylinder; 3: Auslösevorrichtung; 4: Ausgangsvolumen; 5: Treibkolben; 6: Arbeitskolben; 7: Reaktionsrohr; 8: Stahlsockel; 9: Auffangmasse; 10: Stahlbolzen; 11: Verzögerungsfedern; 12: Stahlbrücke; 13: Stabilisierungsmasse; 14: Reaktionsgefäß; *M*: Manometer

Abb. 2. Arbeitskolben. 1: Teflonringe; 2: Aluminiumbondur; 3: Aluminiumringe; 4: Druckstück

einigen $^1/_{10}$ mm abbremsen, so treten Kräfte von mehreren tausend Tonnen auf. Im Prinzip ließe sich diese Schwierigkeit umgehen, wenn man die Masse der bewegten Teile sehr klein machen könnte. Selbst bei den leichtesten Werkstoffen mit extrem hoher Festigkeit hätte ein sehr leichtes Kolbensystem aber den Nachteil, besonders empfindlich gegen Druckschwankungen im komprimierten Endvolumen zu sein. Damit sich das Volumen auch bei Druckänderungen im Verlauf der Reaktion nicht mehr ändert, muß das Kolbensystem daher hinreichend träge sein.

1. Einzelheiten der Kompressionsapparatur

Die in Fortführung der früheren Arbeiten von W. Jost und Mitarbeiter[3,4,5] weiterentwickelte Apparatur zur adiabatischen Kompression ist in Abb. 1 skizziert. Das im Rohr (7) befindliche Gemisch wird durch einen mit Preßluft angetriebenen Kolben (5) komprimiert. Das Reaktionsrohr (7) ruht auf einem besonderen, gegen die Umgebung getrennten Fundament, damit die beim Abbremsen des Kolbens (s. u.) auftretenden Erschütterungen die Messungen nicht stören.

Bei Erreichen der Endkompression wird der Kolben auf einem Weg von etwa 0,2 mm durch Impulsaustausch mit einer frei beweglichen Masse (9) abgebremst. Der zur Verdichtung des Reaktionsgemisches verwandte, mit dem „Treibkolben" (5) über eine Stabilisierungsmasse (13) verbundene „Arbeitskolben" läuft im Reaktionsrohr (7) ohne jedes Schmiermittel. Abb. 2 zeigt die Bauart des Arbeitskolbens, der in die untere Kolbenstange eingeschraubt wird. Drei breite Teflonringe (1) sitzen auf einem Aluminiumkern (2). Zwischen den Teflonringen befinden sich Aluminiumringe (3) mit etwas geringerem Außendurchmesser und nach den Rändern konisch gedrehten Ansätzen, die den Teflonringen genau angepaßt sind. Vor den untersten Teflonring wird ein Druckstück (4) eingeschraubt. Mit dem Druckstück kann man die Teflonringe leicht auseinanderpressen und damit den Durchmesser des Kolbens auf weniger als $^1/_{100}$ mm genau einstellen. Zusammen mit dem niedrigen Reibungskoeffizienten (Teflon/Stahl: 0,02) ergibt sich so ein

[3] W. Jost und H. Teichmann, Naturwissenschaften **27** (1939) 318; W. Jost, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941) 307; H. Teichmann, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941) 297; W. Jost, III. Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena (1949) 424.

[4] W. Jost und H. Rögener, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941) 307.

[5] H. Rögener, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53** (1949) 389.

ausgezeichneter Sitz des Kolbens im Reaktionsrohr und damit ein gute Abdichtung ohne jedes Schmiermittel.

Das Reaktionsrohr wird an seinem unteren Ende durch eine zylindrischen Ansatz, (14) in Abb. 1, mit gleichem Innendurchmesse verschlossen. Dieser entspricht dem Kompressions-Endvolumen un stellt das eigentliche „Reaktionsgefäß" dar. Für die meisten Messunge

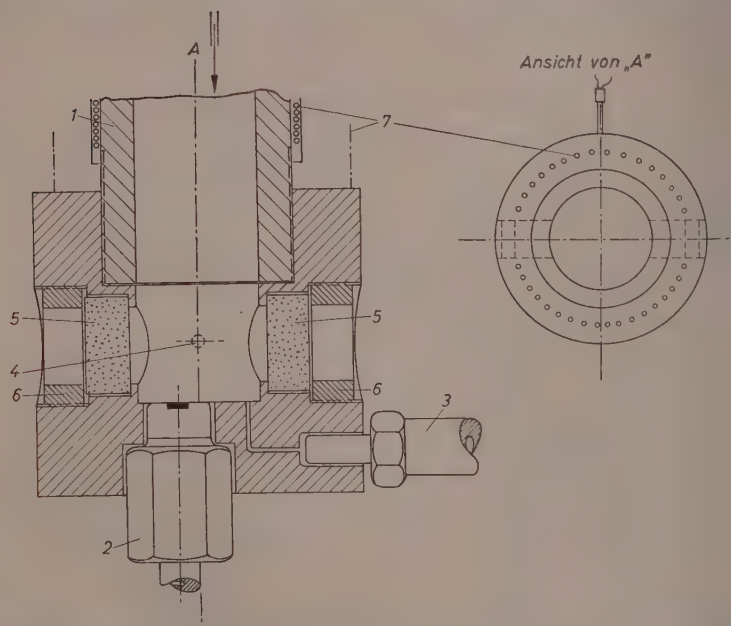


Abb. 3. Reaktionskammer mit Fenster. 1: Reaktionsrohr; 2: Druckmeßgerä 3: Ventil; 4: Thermoelement; 5: Quarzfenster; 6: Klemmringe; 7: Heizung

wurde ein Verschlußstück der Abb. 3 benutzt. Im Boden dieses G fäßes befindet sich eine Bohrung zur Aufnahme des Druckmeßgerätes (2 Seitlich ist eine Ventilöffnung (3) und ein Thermoelement (4) a gebracht. Die Fenster (5) werden durch Klemmringe (6) gegen ei Teflondichtung gepreßt. Der nutzbare Fensterdurchmesser ist 18 m Zur Veränderung der Ausgangstemperatur des Reaktionsgemisch werden das Rohr und das Anschlußstück elektrisch beheizt. Der Hei strom wird über das Thermoelement (4) durch einen Fallbügelregl gesteuert. Die Genauigkeit der Temperaturregelung ist etwa 1 °C.

Das Kolbensystem, bestehend aus Treibkolben, Verbindungsstück und „Arbeitskolben", ist der Teil der Apparatur, der den stärksten Beanspruchungen ausgesetzt ist. Das Material für beide Rohre waren blankgezogene, nahtlose Präzisionsstahlrohre nach DIN 2391 der Festigkeitsgruppe 80 kg/mm². Die Verbindung von Treibkolben und Arbeitskolben wird durch ein besonderes Zwischenstück hergestellt. Dieses Zwischenstück dient einmal zur Führung der ganzen Kolbenanordnung an den beiden Rohren des Traggerüstes (siehe Abb. 1) und als Stabilisierungsmasse für die Kolbenbewegung. Zugleich stößt es bei Erreichen der Endkompression auf die Auffängermasse und ist der Angriffspunkt der dabei auftretenden Kräfte. Ihre tatsächliche Größe wurde bei anfänglichen Konstruktionen dieses Teils unterschätzt. Die Folge davon waren Risse von 2 mm Stärke in einem Werkstück von 35 mm Dicke und der Bruch von 12 mm starken Schrauben. In Abb. 4 ist die endgültige Anordnung noch einmal genauer aus Abb. 1 herausgezeichnet. Der obere Teil von Abb. 4 zeigt das Zwischenstück als Verbindung von Treib- und Arbeitskolben. Am unteren Rand des Zwischenstückes ist ein 10 mm breiter Ring (2) ausgearbeitet. Mit diesem Ring stößt das Zwischenstück auf die Auffängermasse (9), die auf den Führungsbolzen (10) über die Druckfedern (13) und (14) geführt wird

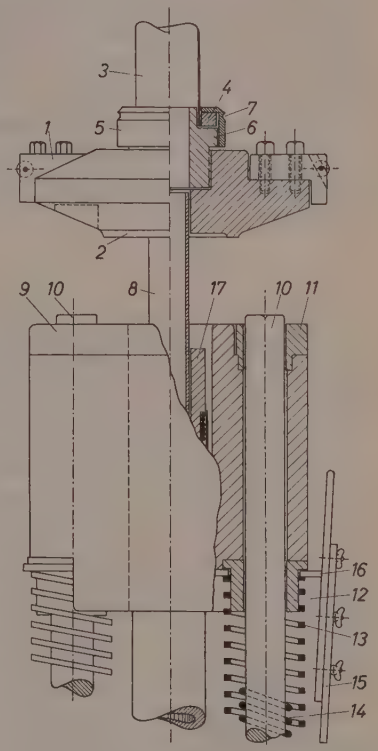


Abb. 4. Kolbenanordnung und Fangvorrichtung. 1: Führungsstücke; 2: Aufschlagring; 3: Kolbenstange, Treibkolben; 4: Gegenring; 5: Überwurfmutter; 6: Einsatzstück; 7: Nut für Haltevorrichtung; 8: Kolbenstange, Arbeitskolben; 9: Auffängermasse; 10: Führungsbolzen; 11: obere Führungsmuffen; 12: untere Führungsmuffen; 13: äußere Druckfedern; 14: innere Druckfedern; 15: Federarretierung; 16: Arretierhaken; 17: Reaktionsrohr

(Abb. 4, unterer Teil). Die Auffängermasse (9) ist ein runder Klotz aus Automatenstahl mit einer zentralen Bohrung. Aus der oberen Fläche ist ein Ring von 18 mm Breite ausgearbeitet, der die Kontaktfläche beim Stoß mit dem Zwischenstück darstellt.

Das Gewicht M_1 der gesamten bewegten Teile: Treibkolben — Zwischenstück — Arbeitskolben beträgt 13,3 kg. Beim elastischen, zentralen Stoß würde ein genau gleiches Auffängergewicht genügen, um das Kolbensystem durch Impulsaustausch abzubremsen. Enthält der Stoß unelastische Anteile, so muß das Auffängergewicht M_2 sein:

$$M_2 = \frac{M_1}{1 - \frac{e}{E_{kin.}}}.$$

$E_{kin.}$ ist die kinetische Energie des Kolbensystems M_1 vor dem Stoß, e ist derjenige Anteil der kinetischen Energie des Kolbensystems, der nach dem Stoß nicht mehr in der kinetischen Energie der Auffängermasse enthalten ist. Die Abhängigkeit der Verformungsarbeit e und damit die richtige Masse M_2 von der Geschwindigkeit des Kolbensystems vor dem Stoß kann man umgehen, indem man die Masse M_2 von vornherein etwas zu groß macht und die Verformungsarbeit e mit den verschiedenen Versuchsbedingungen variiert. Dies geschieht am einfachsten durch dünne Folien, die auf die Auffängermasse gelegt werden und nach jedem Versuch ausgewechselt werden. Bei einem Auffängergewicht von 30 kg ergab die Verwendung von Cellophanfolien zwischen 0,1 und 0,5 mm Stärke eine vollkommene Abbremsung des Kolbensystems bei Geschwindigkeiten zwischen 10 und 20 m/sec.

Damit der Kolben nach dem Stoß nicht wieder beschleunigt wird, muß er im Augenblick des Stoßes, d. h. bei Erreichen der vorgegebenen Endkompression, kräftefrei sein. Man muß daher den „Treibdruck", d. h. den Preßluftdruck auf den Treibkolben zu Beginn der Bewegung, so wählen, daß in der Endstellung die Kraft auf den Treibkolben von oben (Preßluft) gleich der Kraft auf den Arbeitskolben von unten (komprimiertes Gas) ist. Da auch die Kolbenendgeschwindigkeit vom „Treibdruck" abhängig ist, kann man diese nur noch variieren, wenn man das Ausgangsvolumen für den Treibdruck verändert. Im Grenzfall unendlich großen Ausgangsvolumens nimmt der Treibdruck während der Kolbenbewegung nicht ab, der Kolben bewegt sich also mit konstanter Antriebskraft. Ist das Ausgangsvolumen sehr klein, so muß man, um beim Stoß Kräftefreiheit zu bekommen, einen sehr großen Treibdruck einstellen. Dann ist die Beschleunigung des Kolbens

zu Anfang der Bewegung sehr groß und nimmt dann rasch durch die starke Druckabnahme infolge der großen relativen Ausdehnung des Volumens über dem Treibkolben ab.

Zur plötzlichen Auflösung des Preßluftdruckes auf den Treibkolben dient ein Ventil mit konisch gedrehtem Stahlstift, der nach Lösen der Arretierung vom Gasdruck zurückgeschleudert wird. Das Kolbensystem wird beschleunigt und nach dem Stoß mit der Auffängermasse abgebremst. Die Bewegung der Auffängermasse nach dem Stoß wird durch die Druckfedern (13) und (14) in Abb. 4 gedämpft. Im Umkehrpunkt der Federbewegung werden die Federn durch die Arretiervorrichtung (16) verriegelt und die Auffängermasse fliegt nicht mehr zurück.

2. Einzelheiten der Meßvorrichtungen

a) Druckmessungen

Da es auch mit optischen Methoden schwierig ist, schnell veränderliche Gastemperaturen von einigen hundert Grad Celsius zu bestimmen, wurde auf eine direkte Temperaturmessung im komprimierten Gemisch verzichtet und die Gemischtemperatur aus dem Druck bestimmt. Dies ist solange ohne zusätzliche Annahmen möglich, wie die Reaktion ohne Änderung der Molzahl verläuft. Beobachtet man die Oxydationsreaktionen eines Kohlenwasserstoff-Luftgemisches, so beträgt die Zunahme des Volumens selbst bei vollständiger Umsetzung nur wenige Prozent (z. B. bei einem Pentan-Luftgemisch 5%, bei einem Decan-Luftgemisch 8%). Größere Druckänderungen bei Umsetzungen niedriger Kohlenwasserstoff-Luft-Gemische (bei konstantem Volumen) sind daher hauptsächlich auf Temperaturerhöhung durch exotherme Reaktionen zurückzuführen. Beobachtet man geringe Druckänderungen, z. B. bei langsamer ablaufenden Vorreaktionen, die nur zu unvollständiger Umsetzung führen, so kann man ebenfalls annehmen, daß sie überwiegend temperaturbedingt sind, solange kein nennenswerter Wärmeaustausch mit der Wand stattgefunden hat.

Die Druckmessungen wurden mit einem kapazitativen Geber mit auswechselbarer Membran zur Veränderung der Empfindlichkeit und einem Trägerfrequenzverstärker ausgeführt. Der Ausgang des Trägerfrequenzverstärkers wurde auf einen TEKTRONIX-Oszillographen Type 545 geschaltet und der Oszillographenschirm mit einer Kleinbildkamera photographiert. Zur Synchronisierung des Elektronenstrahles

mit der Kolbenbewegung wurde die verzögernde Hauptzeitablenkung des Oszillographen benutzt.

Bewegt sich der Kolben etwa $^1/_{10}$ mm aus seiner Ruhestellung heraus, so wird über eine Relaisanordnung ein Gleichstromsignal von 20 V ausgelöst und die verzögernde Zeitablenkung des Oszillographen angestoßen. Gleichzeitig damit lassen sich noch andere Schaltvorgänge synchron mit dem Beginn der Kolbenbewegung betätigen.

Über die einstellbare Signalverzögerung des Kippvorganges läßt sich auf dem Schirm des Oszillographen nun leicht derjenige Ausschnitt des Gesamtvorganges betrachten, der gerade interessiert. Dabei kann man die volle Zeitauflösung ausnutzen und doch bei Vorgängen, deren Beginn nicht auf dem Schirm sichtbar ist, die Dauer des Gesamtvorganges angeben.

b) Verfolgung der Kolbenbewegung

Zur Bestimmung der Endtemperatur des verdichteten Gemisches ist es notwendig, das Kompressionsverhältnis sehr genau zu messen. Da es weiter darauf ankommt, die Geschwindigkeit des Kolbens während der letzten Zentimeter seines Weges („Kolbenendgeschwindigkeit") vor dem Abbremsen zu bestimmen, wurde die Bewegung des Kolbens zusammen mit dem Druckverlauf verfolgt. Während der Kolbenbewegung werden nacheinander Kontakte betätigt, die alle 20 mm kurze Impulse in den Kathodenkreis des Oszillographen einspeisen und dadurch die Helligkeit des Elektronenstrahles während der Aufzeichnung des Druckverlaufes modulieren. Auf der letzten Marke bleibt der Kolben stehen und der Strahl bleibt eingeschaltet.

c) Trommelkameraaufnahmen

Die direkte Beobachtung des Reaktionsablaufes im verdichteten Gemisch ist durch verschiedene Meßmethoden möglich. Schwache Leuchterscheinungen, wie sie z. B. von Vorreaktionen im reagierenden Gemisch hervorgerufen werden können, lassen sich durch eine Photo-Multiplier-Anordnung auch bei geringen Intensitäten gut verfolgen und über den Zweistrahleinschub des Oszillographen zugleich mit dem Druckverlauf registrieren. Eine Versuchsanordnung für schnell aufeinanderfolgende Momentaufnahmen des Inneren des Reaktionsrohres in Richtung der Kolbenbewegung haben Leary und Livengood[6] an der MIT-Apparatur entwickelt. Abb. 5 zeigt das Schema unserer Anord-

[6] J. C. Livengood und W. A. Leary, Ind. Engng. Chem. **43** (1954) 2797.

nung. Das Innere des Reaktionsgefäßes (1) wird über einen Spalt (2) auf den rotierenden Film einer Trommelkamera (3) abgebildet. Der Spalt (2) besteht aus einem horizontalen Schlitz von 1,5 mm Breite und 15 mm Länge. Vor dem Spalt liegt eine dünne Schneide, die von einem Relais (4) bewegt werden kann. Neben dem Spalt ist eine Glimmlampe angebracht, die über einen Relaiskontakt mit einem 1000-Hz-Generator verbunden wird und Zeitmarken auf den Film druckt. Die Brennweite des Kameraobjektives war 50 mm, der Abbildungsmaßstab 1:4. Als Filmmaterial diente Agfa ISOPAN-ULTRA Film. Die Ansprechzeit

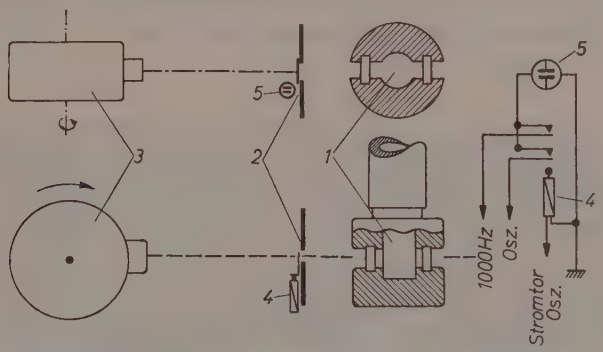


Abb. 5. Anordnung zu Trommelkameraaufnahmen. 1: Reaktionsgefäß; 2: Spalt; 3: Trommelkamera; 4: Relais; 5: Glimmlampe

des Spaltverschlusses betrug bei den meisten Versuchen etwa 8 msec. Man kann sie aber ohne weiteres auf etwa 1 bis 2 msec verbessern, wenn man ein stärkeres Relais verwendet und den Schaltstrom über ein Thyratron steuert. Die Synchronisierung des Spaltes mit dem Meßvorgang geschah über ein Stromtor („+ Gate") des Oszillographen, das, von der Hauptzeitablenkung gesteuert, eine konstante Spannung von 20 V während der Zeit liefert, wo der Elektronenstrahl über den Bildschirm läuft. Um die Einzelheiten der Trommelkameraaufnahme dem gleichzeitig damit registrierten Druckverlauf zeitlich eindeutig zuordnen zu können, wird der 1000-Hz-Generator in dem Augenblick, wo das Relais anzieht und den Spalt öffnet, zugleich mit der Glimmlampe und mit dem 2. Kanal eines Zweistrahleinschubes verbunden. Man erhält die 1000-Hz-Zeitmarken dadurch auf dem Film und auf dem Bildschirm während der Zeit, wo der Spalt geöffnet ist und die Reaktion in dem komprimierten Gemisch abläuft.

3. Kompressionsversuche mit Luft

Zur Prüfung der Methode wurden ausgedehnte Messungen durch Kompression von Luft unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt. Dabei wurde der Druckverlauf in der letzten Phase der Kompression und danach beobachtet und zugleich die Kolbenendgeschwindigkeit gemessen. Zur Beurteilung der Ergebnisse wurden die Meßwerte mit Berechnungen verglichen.

Das Kompressionsverhältnis ε ergibt sich bei konstantem Querschnitt des Reaktionsrohres (30 mm) aus der Höhe der Volumina vor und nach der Kompression. Hat das Endvolumen eine Höhe b und hat der Kolben während der Kompression die Strecke a zurückgelegt, so ist das Kompressionsverhältnis:

$$\varepsilon = \frac{a + b}{b}. \tag{1}$$

Der Druck nach Beendigung der Kompression („Kompressionsenddruck" p_E) ergibt sich, wenn die Verdichtung vollkommen adiabatisch verläuft:

$$p_E = p_o\,(\varepsilon)^{\varkappa} \quad \begin{array}{l} p_o : \text{Ausgangsdruck} \\ \varkappa : \text{Adiabatenexponent } c_p/c_v. \end{array} \tag{2}$$

Treten Wärmeverluste während und nach der Kompression ein, so ist der wirkliche Kompressionsenddruck niedriger als der Enddruck bei Annahme adiabatischer Verdichtung. Mißt man bei gegebenen Kompressionsverhältnissen ε den Kompressionsenddruck p_E ($p_o = 1$ at), so kann man aus Gl. (2) einen „effektiven Adiabatenexponenten" $\varkappa_{eff}$ bestimmen und darin die Wärmeverluste erfassen. Seine Größe nähert sich dem Adiabatenexponenten bei adiabatischer Kompression, wenn die Verdichtung schneller abläuft, als der Temperaturabfall des Gases durch Wärmeaustausch mit der Wand erfolgt und dabei kein turbulenter Wärmeaustausch stattfindet. Nimmt die Geschwindigkeit der Verdichtung mit der Zeit zu, so ändern sich die Bedingungen für den Wärmeübergang mit der Kolbenbewegung. Der effektive Adiabatenexponent für eine gegebene Anordnung bestimmt die „Adiabate" im P-V-Diagramm, die nach Gl. (2) den Ausgangszustand und den gemessenen Endzustand des Gases verbindet. Verringert man das Temperaturgefälle an der Wand, indem man die Wand etwas aufheizt, so nimmt die Geschwindigkeit des Wärmeüberganges ab, und man erhält unter sonst gleichen Bedingungen einen höheren Druck im Endzustand.

Die Abhängigkeit des effektiven Adiabatenexponenten wurde für verschiedene Ausgangstemperaturen genauer untersucht. Bei einer Ausgangstemperatur von 20 °C steigt der effektive Adiabatenexponent $\varkappa_{eff}$ von 1,2 bei einer Kolbenendgeschwindigkeit v_E von 6,5 m/sec bis auf $\varkappa = 1{,}29$ bei $v_E = 12$ m/sec an. Bei einer Ausgangstemperatur von 80 °C ist die Wärmeableitung geringer und die Werte von $\varkappa_{eff}$ liegen höher (z. B. $\varkappa_{eff} = 1{,}27$ bei einer Kolbenendgeschwindigkeit von $v_E = 6{,}5$ m/sec, und $\varkappa_{eff} = 1{,}31$ bei $v_E = 12$ m/sec). Wird die Kompressionszeit sehr groß (die Kolbengeschwindigkeit sehr klein), so verläuft die Verdichtung nahezu isotherm. Der Treibdruck, den man im Vorratsvolumen einstellen muß, damit der Kolben in Endstellung kräftefrei

Abb. 6. Beispiele für Kompressionsversuche mit Luft

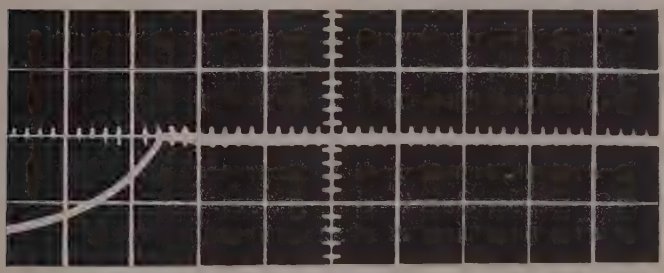


Abb. 6a. Druckverlauf während der letzten Phase der Kompression und nach dem Abbremsen des Kolbens. Durch die getrennten Fundamente treten nach dem Impulsaustausch keine Schwingungen in der Druck-Kurve auf. Kompressionsverhältnis: 10,0; Kompressionsendtemperatur: 710° K; Kompressionsenddruck: 20,0 at

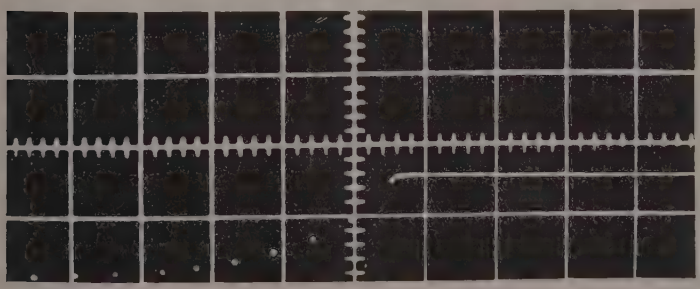


Abb. 6b. Beispiel für eine Geschwindigkeitsmessung. Kompressionsverhältnis: 7,1; Kompressionsenddruck: 12,3 at; Kolbenendgeschwindigkeit: 7,4 m/sec; Kompressionsendtemperatur: 650° K

ist, wurde experimentell durch Versuche ermittelt, bei denen der Treibdruck für ein gegebenes Kompressionsverhältnis so lange variiert wurde, bis der Kolben nach dem Stoß nicht mehr beschleunigt wurde, d. h. bis der Druck nach dem Stoß gerade konstant blieb. Abb. 6 gibt zwei Beispiele für Kompressionsversuche mit Luft. Abb. 6b gibt das Resultat einer Geschwindigkeitsmessung wieder, Abb. 6a zeigt den Druckverlauf während der letzten Phase der Kompression und danach. Wie man aus dieser Aufnahme sieht, bleibt der Druck nach Beendigung der Kompression während der ganzen Beobachtungszeit sehr gut konstant. Aus anderen Versuchen mit geringer Zeitauflösung ergab sich, daß die Druckabnahme infolge des Wärmeüberganges vom komprimierten Gas an die Wand nach 0,1 Sekunden bei den hier beschriebenen Versuchsbedingungen unter 10 % liegt. In den meisten Fällen liegen die notwendigen Beobachtungszeiten in der Größenordnung von etwa 10 msec, so daß man die Wärmeverluste nicht weiter zu berücksichtigen braucht.

Die Kompressionsendtemperatur T_E wurde aus dem gemessenen Kompressionsenddruck p_E, der Ausgangstemperatur T_o und dem Kompressionsverhältnis ε (Ausgangsdruck $p_o = 1$ at!) aus der Beziehung

$$T_E = \frac{T_o}{p_o} \frac{p_E}{\varepsilon}, \quad \frac{dT_E}{T_E} = \frac{dp_E}{p_E}$$

ausgerechnet. Der relative Fehler dT_E/T_E der Temperatur T_E ist von der gleichen Größe wie der relative Fehler der Druckmessung dp_E/p_E. Der Fehler einer einzelnen Druckmessung liegt im allgemeinen bei einigen Prozent. Zur Beurteilung von Meßergebnissen wurden nur solche Versuche ausgewertet, die mehrfach unter gleichen Bedingungen ausgeführt, und bei denen die Druckmessungen durch häufige Eichungen laufend kontrolliert wurden. Der Fehler dieser Werte und der daraus ausgerechneten Temperaturen ist etwa 2 %.

Mit dieser beschriebenen Apparatur lassen sich Kompressionsendtemperaturen bis zu etwa 1000 °K erreichen. Die Ausgangsbedingungen können durch geeignete Wahl von Ausgangstemperatur und Druck in weiten Grenzen verändert werden.

Herrn Prof. Dr. W. Jost danken wir herzlich für die Anregung und wirksame Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 219–232 (1959)

Verdampfungsgleichgewichte im System Wasser–Butylglykol

Von

G. Schneider und G. Wilhelm

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 29.1.59)

Abkürzungen:

Index 1	= Wasser
Index 2	= Butylglykol
$'$	= flüssige Phase
$''$	= Dampfphase
x_i	= Molenbruch der Komponente i
p_{oi}	= Dampfdruck der reinen Komponente i (in Torr)
p	= Totaldruck (in Torr)
f^+	= unkorrigierter Aktivitätskoeffizient (ohne sog. Realgaskorrektur)
f	= korrigierter Aktivitätskoeffizient
$\Delta\bar{G}^E$	= mittlere molare freie Zusatzenthalpie (cal/Mol)
$\Delta\bar{H}$	= mittlere molare Mischungsenthalpie (cal/Mol)
ε_i	= „Realgaskorrektur“
B_i	= 2. Virialkoeffizient der Komponente i
V_{oi}	= Molvolumen (cm³/Mol) der Komponente i
n_D	= Brechungsindex
α	= Trennfaktor ($\alpha_0 = p_{01}/p_{02}$)
T_k°	= obere kritische Entmischungstemperatur (°C)
x_k°	= dazugehörige Konzentration

Zusammenfassung

Für das binäre System Wasser—Butylglykol (n-$C_4H_9OCH_2CH_2OH$), das eine geschlossene Mischungslücke besitzt[1], werden Gleichgewichtsmessungen bei 110°, 130° und 145°C im gesamten Konzentrationsbereich und Totaldruckmessungen auf der wasserreichen Seite für Temperaturen unterhalb der Mischungslücke mitgeteilt. Die obere kritische Entmischungstemperatur wurde neu bestimmt (130,3°C). Die Dampfdrucke des reinen Butylglykols, die schon durch sehr geringe Spuren Wasser stark erhöht werden, wurden gemessen; sie sind niedriger als die Literaturwerte[2]. Andere Daten des Butylglykols werden diskutiert.

[1] H. L. Cox und L. H. Cretcher, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 451.

[2] M. Newman, C. B. Hayworth und R. E. Treybal, Ind. Engng. Chem. 41 (1949) 2039.

Die $\Delta\overline{G}^E$-Kurve des Systems bei 110 °C besitzt einen ausgeprägten Wendepunkt, der sich aus Extremwerten der $\log f = f(x_1')$-Kurven ableitet und mit steigender Temperatur allmählich verschwindet, aber auch bei der kritischen Isotherme selbst noch vorhanden ist. Ein solcher Verlauf einer $\Delta\overline{G}^E$-Kurve ist bisher nur für ein System (Äthanol -Chloroform, gemessen von SCATCHARD und RAYMOND [3]) beobachtet worden. Die hier mitgeteilten Messungen schließen sich gut an Literaturwerte bei tieferen Temperaturen [4] und bei konstantem Druck [2] an.

Einleitung

Das System Wasser—Butylglykol zeigt eine geschlossene Mischungslücke im wasserreichen Gebiet (COX-CRETCHER [1]). Die Mischungsenthalpie ist bei 20 °C im gesamten Konzentrationsbereich negativ, verschiebt sich aber bis 80 °C in Übereinstimmung mit der Theorie nach positiven Werten hin (ONKEN [5]). Isotherme Gleichgewichts- und Totaldruckmessungen am gleichen System im Bereich von 0° bis 100 °C werden in früheren Arbeiten von SCHNEIDER [6] und ROTHE [4] mitgeteilt. Gleichgewichtsmessungen bei 110° und 120 °C liegen nur über einen kleinen Konzentrationsbereich vor (ROTHE [4]). Zur Vervollständigung dieser Messungen wurden 3 Isothermen bei 110°, 130° und 145 °C über den gesamten Konzentrationsbereich gemessen. Isobare Messungen (bei 760 Torr) führten NEWMAN u. a. [2] aus.

Es sei an dieser Stelle noch hingewiesen auf die im Vergleich zu anderen binären Systemen erheblich größeren Meßschwierigkeiten. Wegen des großen Unterschiedes der Molvolumina ($V_{H_2O} : V_{But.} \approx 1:7$) wird eine genaue Einstellung der Konzentration im butylglykolreichen Gebiet schon durch wenige Tropfen Wasser stark beeinträchtigt. Als Folge hoher Trennfaktoren, steiler Totaldruckkurven des Systems und hoher Viskosität des Butylglykols stellt sich das Siedegleichgewicht in diesem Konzentrationsbereich langsamer und schwerer ein als bei den meisten anderen Systemen. Auch durch die große thermische Ausdehnung des Butylglykols wird das Arbeiten erschwert.

Substanzen

1. Reinigung des Butylglykols: Das verwendete Butylglykol wurde in einer Laboratoriumskolonne mit 40 theoretischen Böden bei Normaldruck vordestilliert und danach mit 80 theoretischen Böden bei etwa 50 Torr feindestilliert.

---

[3] G. SCATCHARD und C. L. RAYMOND, J. Amer. chem. Soc. **60** I (1938) 1278.
[4] R. ROTHE, Diplomarbeit, Göttingen 1956.
[5] U. ONKEN, Z. Elektrochem. **63** (1959) 321.— Dissertation, Göttingen 1958.
[6] G. SCHNEIDER, Diplomarbeit, Göttingen 1956.

Auf die vollständige Entfernung von Wasserspuren brauchte nicht hingearbeitet zu werden, da bei den eigentlichen Messungen jedesmal die Konzentration bestimmt wurde. Zur Ermittlung des Dampfdruckes des reinen Butylglykols und für die Eichkurven war die Verwendung einer auch von sehr geringen Spuren Wasser befreiten Substanz natürlich Voraussetzung. Da starke Trocknungsmittel (*Na, Ca*) zersetzend wirken, mußte eine komplizierte und zeitraubende Reinigungsmethode angewandt werden, die allerdings eine Abschätzung der erzielten Reinheit gestattet (siehe S. 224).

2. Daten des Butylglykols:

Bezeichnung:[7] „Butylcellosolve", 2-Butoxy-äthanol (International Union of Chemistry), Glykol-monobutyl-äther, n-$C_4H_9OCH_2CH_2OH$.

Molgewicht: 118,17.

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1{,}4194$ (über Indexwerte bei anderen Temperaturen siehe Rothe[4]. Die eigenen Messungen mit hochgereinigter Substanz lassen den bisher als richtig angenommenen Index $n_D^{20} = 1{,}4196$ zu hoch erscheinen).

Siedepunkt: 170,2°C (eigene Messung, in sehr guter Übereinstimmung mit [7, 8, 2]).

Schmelzpunkt: siehe Onken[5].

Kritische Daten: $p_k = 38{,}5 \pm 0{,}5$ atm.; $T_k = 370 \pm 5$°C (Rothe[4] und Schneider[6]).

Dampfdruck: siehe S. 224.

Dichte: $d_4^{20} = 0{,}90075$ (Onken[5], an entgaster Substanz gemessen). Weitere Daten vgl. Rothe[4] und Onken[5].

3. Das verwendete Wasser war in einer Quarzapparatur bidestilliert. Die Dampfdruckwerte sind entnommen aus [9, 10].

4. Die obere kritische Entmischungstemperatur: Das System Wasser—Butylglykol besitzt eine geschlossene Mischungslücke, die ihre größte Breite zwischen 80° und 90°C hat (nach [1, 5] zwischen $x_{H_2O} = 0{,}812$ und $x_{H_2O} = 0{,}984$). Die untere kritische Entmischungstemperatur liegt bei 49,2 ± 0,1°C[1, 6, 4]. Im Verlauf der Messungen am System Wasser—Butylglykol wurde auch die obere kritische Entmischungstemperatur neu bestimmt. Sie ergab sich zu $T_k^\circ = 130{,}3 \pm 0{,}1$°C. Der mit hochgereinigten Substanzen neu gemessene Wert ist um mehr als 2°C höher als der von Cox und Cretcher[1] angegebene (128°C); zudem ist die zugehörige Konzentration x_k° etwas mehr ins wasserärmere Konzentrationsgebiet verschoben. Auch die von Rothe[4] und Schneider[6] ermittelte Konzentration des unteren kritischen Entmischungspunktes ergab gegenüber den Messungen von Cox und Cretcher einen geringeren Wassergehalt. Die Druckverhältnisse bei den Messungen wurden abgeschätzt; die sich dadurch ergebende Korrektur des oberen kritischen Entmischungspunktes ist

---

[7] Handbook of Chemistry and Physics, 40*th* Edition 1958—1959.

[8] L. H. Cretcher und W. H. Pittenger, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 1503.

[9] Enthalpie-Entropie-Diagramme für Wasserdampf und Wasser, Springer 1955.

[10] M. P. Wukalowitsch, Thermodynamische Eigenschaften des Wassers und des Wasserdampfes, Moskau—Berlin 1958.

sehr klein und überschreitet die Genauigkeit des geeichten Thermometers von $\pm$ 0,1 °C nicht.

Tabelle 1. *Entmischungstemperaturen des Systems Wasser-Butylglykol (in °C) — $T\uparrow$ = beim Aufheizen gemessene Entmischungstemperatur, $T\downarrow$ = beim Abkühlen gemessene Entmischungstemperatur*

x_{H_2O}	$T\uparrow$	$T\downarrow$	T_K°
0,9386	130,35	130,15	130,25
0,9535	130,02	129,62	129,8
0,9634	128,43	128,15	128,3

Meßapparatur und Meßmethode

Die Gleichgewichtsmessungen bei Überdruck wurden ausgeführt mit einer Umlaufapparatur nach Röck und Sieg[11], welche in ein Druckgefäß eingehängt wurde (Jost, Röck, Schröder, Sieg und Wagner[12] und Schröder[13]). Für die Messungen bei Unterdruck wurde eine Normal-Umlaufapparatur benutzt[11].

Es erwies sich, daß beim System Wasser—Butylglykol die Durchmischung des Kondensats im Dampfteil der Umlaufapparatur nicht ausreicht, wenn keine zusätzliche Rührung angebracht wird. Auch mußte die Konstruktion des Kondensatteiles der Umlaufapparatur abgeändert werden. Die Abb. 1 zeigt die verbesserte Anordnung und den magnetischen Rührer. Das dünne Eintropfrohr zwingt die Kondensattropfen zur Mitnahme einer kleinen Gasblase, die im Entnahmegefäß hochsteigt und zur Durchmischung des Kondensates beiträgt.

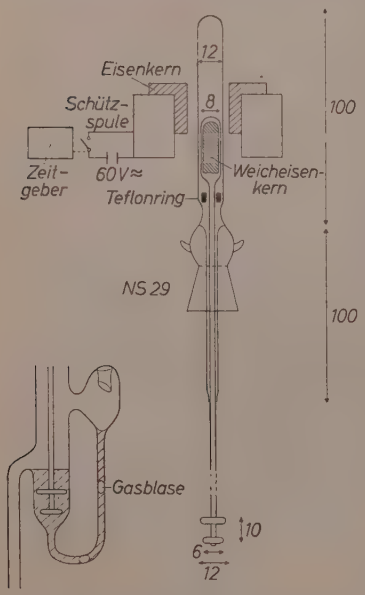


Abb. 1. Abgeänderter Kondensatteil der Umlaufapparatur und magnetische Rühreinrichtung

Konzentrationsbestimmung

In der Dampfphase und in der flüssigen Phase für $x_1' > 0{,}3$ wurde die Konzentration über den Brechungsindex n_D der Mischung am Abbe-Refraktometer bei 20 °C bestimmt. Zu jeder Messung wurde 3mal Substanz auf das auf

[11] H. Röck und L. Sieg, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 355.

[12] W. Jost, H. Röck, W. Schröder, L. Sieg und H. Gg. Wagner, Z. physik. Chem. Neue Folge **10** (1957) 133.

[13] W. Schröder, Dissertation, Göttingen 1957.

$\pm$ 0,05 °C thermostatierte Meßprisma des Refraktometers gegeben und der Index jeweils 5mal eingestellt und abgelesen. Der mittlere Fehler des Mittelwertes beträgt unter Berücksichtigung von Verdampfungsverlusten, Temperaturfehlern usw. etwa $\pm$ 0,00005 im Brechungsindex. Dies entspricht einem Konzentrationsfehler von $\Delta x = \pm$ 0,0005 bei hohen Wasserkonzentrationen (also z.B. bei allen Dampfkonzentrationen) und von $\Delta x = \pm$ 0,001 im mittleren Konzentrationsbereich.

Da die Brechungsindexkurve $n_D^{20} = f(x')$ auf der butylglykolreichen Seite sehr flach verläuft, wurde die Konzentration der flüssigen Phase für $x_1' < 0{,}3$ über die Dielektrizitätskonstante der Mischung mit einem Dipolmeter (nach SLEVOGT) bestimmt. Die Meßzelle von etwa 4 cm³ Inhalt wurde vor jeder Messung im Vakuum getrocknet und in trockner Stickstoffatmosphäre gefüllt; sie konnte mit einem Schraubdeckel luftdicht verschlossen werden. Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung über die *DK* der Mischung beträgt $\Delta x_1' \approx \pm$ 0,001.

Die mit eingewogenen Proben ermittelten Eichkurven wurden als Potenzreihen des Molenbruches x_1' dargestellt.

Druck- und Temperaturbestimmung

Totaldrucke unter 760 Torr wurden an geschlossenen *Hg*-Manometern (innerer Durchmesser 15 mm) mit einem Kathetometer abgelesen. Die Ablesegenauigkeit beträgt $\pm$ 0,05 bis $\pm$ 0,1 Torr. Die Temperatur wurde dabei (d.h. bei den Messungen mit einer Normal-Umlaufapparatur) mit geeichten ANSCHÜTZ-Thermometern ($^1/_{10}$°-Teilung) gemessen; der Fehler in T ist nicht größer als $\pm$ 0,02 °C.

Drucke über 1 Atmosphäre wurden an einem langen offenen *Hg*-Manometer mit einer Lupe ermittelt. Die Temperatur wurde hier über ein Thermoelement (unter Verwendung eines Kompensators) eingestellt; es wurde über die Dampfdruckkurve des Wassers geeicht. Die Genauigkeit der Temperatureinstellung betrug etwa $\pm$ 0,02 °C, der relative Fehler der Totaldruckmessung $\pm$ 0,1 %.

Meßergebnisse

Bei einer vorgegebenen Temperatur T wurden der Totaldruck p und die Gleichgewichtskonzentrationen x_1' und x_1'' gemessen. Aus diesen Werten wurde nach

$$\log_{10} f_i = \log_{10} \frac{p \cdot x_i''}{p_{oi} \cdot x_i'} + \frac{0{,}4343}{R \cdot T_{abs.}} \cdot [(B_i - V_{oi}) \cdot (p - p_{oi}) + \Delta \cdot x_j''^2 \cdot p]$$

für T = const

der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten f_i der Komponente i berechnet (vgl. HAASE[14] S. 329). Das zweite Glied der rechten Seite stellt die sogenannte „Realgaskorrektur" ε_i dar. Für den 2. Virial-

[14] R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Springer 1956.

koeffizienten des Wassers B_1 lagen Messungen von KEYES u.a.[15] vor. Für B_2 wurden die 1,5 fachen Werte* der nach der REDLICH-KWONG[16]-Näherung aus den kritischen Daten (siehe Substanzen 2.) berechneten Virialkoeffizienten benutzt. Das Glied $\Delta \cdot x_j''^2 \cdot p$ konnte nicht berücksichtigt werden, da für die Größe $\Delta (\Delta \equiv 2 \cdot B_{12} - B_{11} - B_{22})$ keine Messungen vorlagen und eine Abschätzung wegen des stark polaren Charakters der beiden Substanzen schwer ist[17].

1. Dampfdruckkurve des Butylglykols

Sehr geringe Wasserverunreinigungen haben auf den Dampfdruck des reinen Butylglykols einen großen Einfluß. Dies erklärt sich aus dem sehr steilen Anstieg der Totaldruckkurven auf der butylglykolreichen Seite; so erhöhen 0,2 Mol-% Wasser (entsprechend 0,03 Gew.-%) den Dampfdruck des Butylglykols um 4%. Durch die üblichen wirksamen Trocknungsmittel wird Butylglykol zersetzt. Die Entfernung des leichtflüchtigen Wassers durch Destillation (Trennfaktor etwa 20) erschien als einzig mögliche Trocknungsmethode. Die Entwässerung wurde in der Umlaufapparatur selbst ausgeführt. Hierzu wurde eine gute, frisch destillierte Mittelfraktion in die sorgfältig getrocknete Gleichgewichtsapparatur im Stickstoffstrom eingefüllt. Die Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt und die Siedetemperatur durch Änderung des Druckes auf den gewünschten Wert gebracht. Wurde nun das an Wasser angereicherte Kondensat entfernt, noch bevor es in den Siedekreislauf zurückgelangen konnte, und durch frisches Butylglykol ersetzt (Kondensatvolumen etwa 5 cm³, Blasenvolumen etwa 200 cm³), so mußte sich bei Wiederholung der Dampfdruckbestimmung ein geringerer Wert ergeben. Dies war tatsächlich der Fall. Nach zehnmaliger

Tabelle 2. *Dampfdrucke des reinen Butylglykols. p_{02} in Torr*
Die Literaturwerte[2] sind interpoliert

t °C	p_{02}	p_{02} (Lit.[2])
110,00	97,7	101
130,00	210,1	215
145,00	352,5	358

* Die nach der REDLICH-KWONG-Näherung berechneten B-Werte sind im Absolutbetrag besonders bei polaren Substanzen immer zu klein. Der Faktor 1,5 ist aus dem Vergleich gemessener und berechneter B-Werte anderer Substanzen abgeschätzt und ist wahrscheinlich in diesem Falle noch zu niedrig. Der Fehler von B_2 dürfte etwa ± 20% betragen.

[15] F. G. KEYES, L. B. SMITH und H. T. GERRY, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **70** (1936) 319.

[16] O. REDLICH und J. N. S. KWONG, Chem. Reviews **44** (1949) 233.

[17] J. D. LAMBERT u.a., Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **249** (1959) 414.

Kondensatentnahme blieb p_{02} innerhalb der Ablesegenauigkeit am Kathetometer konstant; Kondensat und flüssige Phase hatten gleichen Brechungsindex und gleiche *DK* *.

In Tab. 2 sind die so gemessenen Dampfdruckwerte des reinen Butylglykols angegeben. Trägt man $\log_{10} p_{02}$ gegen $1/T$ auf, so ergibt sich innerhalb der Meßgenauigkeit eine Gerade mit der Gleichung

$$\log_{10} p_{02} = 8{,}6405 - 2548{,}0/T_{abs.}$$

Die Genauigkeit der Temperatureinstellung betrug $\pm$ 0,02 °C. Der Fehler der hier mitgeteilten Dampfdrucke des Butylglykols wird auf $\pm$ 0,1 bis 0,2 Torr geschätzt.

Die Dampfdrucke des Wassers wurden der Literatur entnommen[9,10].

Tabelle 3. (p, p_{01}, p_{02} *in Torr*, B *in* cm^3/Mol, $\Delta\overline{G}^E$ *in cal/Mol*)
$T = 110\,°C$; $p_{01} = 1074{,}6$; $p_{02} = 97{,}7$; $B_1 = -401$; $B_2 = -1730$; $\alpha_0 = 11{,}0$

x_1'	x_1''	p (Torr)	ε_1	$\log f_1$	ε_2	$\log f_2$	$\Delta\overline{G}^E$	α
0,0969	0,7370	329,0	0,0057	0,3728	−0,0079	−0,0164	37,4	26,2
0,1190	0,7810	381,7	0,0054	0,3730	−0,0096	−0,0222	43,5	26,4
0,1589	0,8380	484,0	0,0044	0,3801	−0,0131	−0,0335	56,5	27,3
0,1704	0,8475	507,2	0,0042	0,3748	−0,0140	−0,0343	62,1	27,0
0,1810	0,8560	531,6	0,0041	0,3732	−0,0147	−0,0339	69,7	26,9
0,1820	0,8560	534,0	0,0041	0,3728	−0,0148	−0,0315	73,8	26,7
0,2120	0,8745	594,1	0,0037	0,3617	−0,0168	−0,0307	92,0	25,9
0,2126	0,8750	596,0	0,0037	0,3621	−0,0168	−0,0307	92,6	25,9
0,2280	0,8820	627,2	0,0033	0,3570	−0,0180	−0,0262	107,2	25,3
0,2463	0,8885	650,6	0,0031	0,3424	−0,0187	−0,0252	114,5	24,4
0,2630	0,8947	680,4	0,0030	0,3362	−0,0197	−0,0219	126,7	23,8
0,2809	0,9003	709,7	0,0028	0,3285	−0,0207	−0,0177	139,4	23,1
0,2986	0,9061	740,0	0,0026	0,3226	−0,0217	−0,0157	149,6	22,7
0,3000	0,9060	740,0	0,0026	0,3206	−0,0217	−0,0144	150,9	22,5
0,3995	0,9270	881,0	0,0015	0,2808	−0,0265	+0,0134	210,8	19,1
0,4510	0,9345	945,9	0,0009	0,2619	−0,0288	+0,0338	239,6	17,4
0,5202	0,9415	1008,0	0,0005	0,2304	−0,0310	+0,0687	267,9	14,8
0,5800	0,9460	1045,5	0,0002	0,2007	−0,0321	+0,1064	282,4	12,7
0,6700	0,9510	1102,5	−0,0002	0,1630	−0,0340	+0,1901	301,4	9,6
0,7200	0,9510	1114,0	−0,0004	0,1361	−0,0346	+0,2654	302,0	7,6
0,8260	0,9510	1132,0	−0,0004	0,0835	−0,0351	+0,4786	266,9	4,1

* Bei einer Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung über die *DK* von $\pm$ 0,001 im Molenbruch resultiert ein maximaler Wassergehalt der flüssigen Phase von $5 \cdot 10^{-5}$ im Molenbruch ($\alpha \approx x_1''/x_1'$; für $\alpha = 20$ folgt $x_1' = 10^{-3}/20 = 5 \cdot 10^{-5}$).

2. Gleichgewichtsmessungen

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen im System Wasser—Butylglykol sind in Tab. 3 für 110 °C angegeben.

In Tab. 4 sind Totaldruckwerte für einige Isothermen unterhalb der Mischungslücke aufgeführt (Schneider[6]). Die Genauigkeit beträgt im Mittel etwa ± 0,1 bis 0,2 Torr.

Tabelle 4. *Totaldrucke im binären System Wasser—Butylglykol zwischen 0° und 65°C.*

t °C \ x_1'	0,696	0,810	0,877	0,9495	0,9750	0,9810	0,9961	1,000
0	4,36	4,64	4,57	4,44	4,46	4,57	4,57	4,58
15	11,93	12,37	12,54	12,51	12,37	12,49	12,62	12,79
20	16,51	16,98	17,03	16,97	16,94	17,00	17,31	17,54
25	22,58	23,06	23,22	23,20	23,08	23,13	23,38	23,76
30	30,50	31,24	31,16	31,31	31,22	31,49	31,39	31,82
35	41,05	(41,98)	41,50	41,93	41,72	41,81	41,60	42,18
40	55,23	55,26	54,96	(55,44)	54,95	54,95	55,10	55,32
45	71,60	72,51	72,16	72,49	(73,16)	72,06	—	71,88
48	83,48	85,18	84,91	84,96	84,94	84,82	—	83,71
49	87,84	89,56	89,42	89,46	89,48	89,46	—	88,02
50	91,93	93,73	93,57	93,45+	93,89	93,74	—	92,51
55	—	120,19	120,35+	120,07+	120,32+	119,75	—	118,04
60	—	151,80	152,03+	—	152,11+	151,31	—	149,38
65	—	—	—	—	190,58+	—	—	187,54

Anmerkung: Die eingeklammerten Werte fallen aus den Meßreihen heraus; die mit + versehenen Werte entsprechen im Entmischungsgebiet gelegenen Meßpunkten.

Diskussion der Meßergebnisse

In Abb. 2* sind die Totaldruckkurven $p = f(x_1')$ des binären Systems Wasser—Butylglykol wiedergegeben. Sie steigen auf der butylglykolreichen Seite steil an und zeigen auf der wasserreichen Seite ein Maximum. Dieses Azeotrop bildet sich mit steigender Temperatur stärker aus, was auch aus Tab. 4 ersichtlich ist. Dort sind die Totaldrucke p für hohe Wasserkonzentrationen bei Temperaturen unterhalb der Mischungslücke aufgeführt (Schneider[6]). Sie wurden durch statische Dampfdruckmessungen in kleinen abgeschmolzenen Hg-Manometern ermittelt, wie sie schon von Röck und Schneider[18]

* In die Abb. 2 bis 4 sind der Übersichtlichkeit wegen nicht alle Meßpunkte eingezeichnet; alle anderen Meßpunkte weichen nicht stärker als die eingetragenen von den gezeichneten Kurven ab.

[18] H. Röck und G. Schneider, Z. physik. Chem. Neue Folge 8 (1956) 154.

benutzt wurden. Für $T < 42\,°C$ ist $p_{01} > p$, für höhere Temperaturen ist $p_{01} < p_{max}$; das Azeotrop beginnt sich auszubilden. Innerhalb der Mischungslücke ist der Totaldruck natürlich konstant; auffallend ist

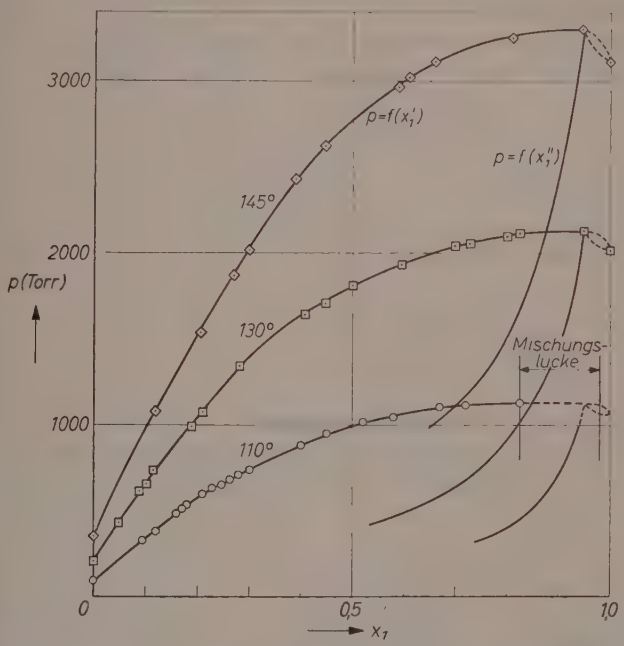


Abb. 2. Totaldruckkurven $p = f(x_1')$ und $p = f(x_1'')$ des Systems Wasser—Butylglykol für 110°, 130° und 145°C

jedoch der auch unterhalb der Mischungslücke innerhalb der Meßgenauigkeit (etwa $\pm$ 0,1 bis 0,2 Torr) horizontale Verlauf der Totaldruckkurven (vgl. u.a. REHAGE[19]). — Aus den Berührungspunkten der Siedekurven $p = f(x_1')$ und der Taukurven $p = f(x_1'')$ ergeben sich die Konzentrationen des Azeotrops x_{az} bei den verschiedenen Isothermen. Die in Tab. 5 mitgeteilten x_{az}-Werte wurden nach der Beziehung $\alpha = \alpha_0 \cdot f_1^+/f_2^+ = 1$ aus den Schnittpunkten der Kurven $\log_{10} f_1^+/f_2^+ = f(x_1')$ und $\log_{10} p_{02}/p_{01} = f(x_1')$ ermittelt. Der Wert für 110°C liegt innerhalb der Mischungs-

Tabelle 5. *Konzentrationen des Azeotrops bei der Temperatur t°C*

t°C	$x_{1,az}$
(110)	(0,952)
130	0,950
145	0,948

[19] G. REHAGE, Z. Naturforsch. **10a** (1955) 300.

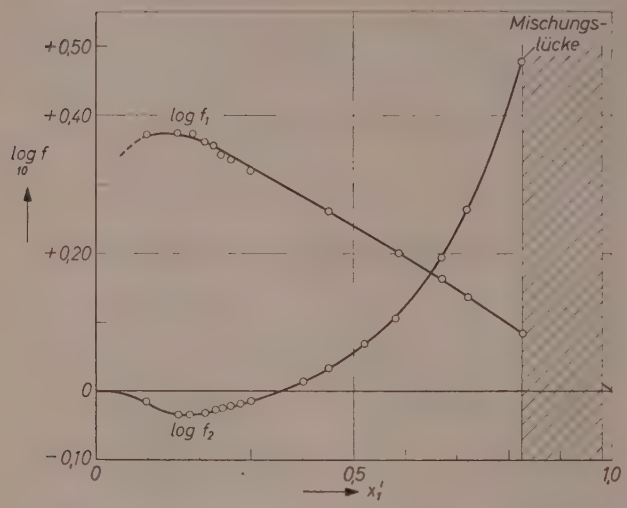


Abb. 3a. $\log_{10} f_1$- und $\log_{10} f_2$-Kurve des Systems Wasser—Butylglykol für 110 °C (Mischungslücke schraffiert)

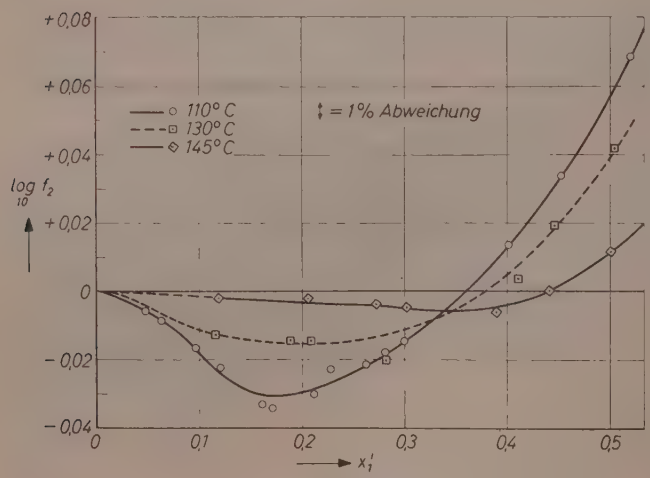


Abb. 3b. $\log_{10} f_2$-Kurven für 110°, 130° und 145 °C

lücke und stellt nur einen extrapolierten Vergleichswert dar. — Die Totaldruckkurven zeigen deutlich die große Verschiedenheit der beiden Substanzen in ihrem Siedeverhalten und die daraus resultierenden Schwierigkeiten der Messung.

In Abb. 3a sind $\log_{10} f_1$ und $\log_{10} f_2$ für 110 °C, in Abb. 3b $\log_{10} f_2$ für die 3 Isothermen 110°, 130° und 145 °C in Funktion des Molenbruches x_1' aufgetragen. Die $\log_{10} f_2$-Kurve besitzt bei 110 °C ein ausgeprägtes Minimum auf der butylglykolreichen Seite (etwa bei $x_1' = 0{,}17$). Schon ROTHE[4] erhielt bei seinen Messungen über 100 °C negative Werte für $\log_{10} f_2$, die in guter Übereinstimmung mit den hier mitgeteilten stehen. Mit den Realgaskorrekturen und den Dampfdruckwerten p_{02} dieser Arbeit ergibt sich für seine 3 Meßpunkte bei 110 °C:

x_1'	= 0,132	0,194	0,267
$\log_{10} f_2$	= −0,0249	−0,0405	−0,0230.

Auch NEWMAN, HAYWORTH und TREYBAL[2] fanden bei ihren isobaren Messungen (760 Torr) negative Werte für $\log_{10} f_2$ auf der butylglykolreichen Seite, ohne auf die Ausnahmestellung und die thermodynamischen Folgerungen dieses Ergebnisses hinzuweisen. Ihre Meßwerte streuen stark (um etwa 5 bis 10%), was für die großen Schwierigkeiten spricht, die bei Messungen an diesem System auftreten. Die von ihnen gemessenen Dampfdrucke des reinen Butylglykols sind um etwa 2 bis 3% höher als die hier mitgeteilten (vgl. S. 224).

Bei derselben Konzentration, bei der die $\log_{10} f_2$-Kurve ein Minimum besitzt, haben die $\log_{10} f_1$-Kurve, die $\log_{10} f_1/f_2$-Kurve und die Trennfaktorkurve $\alpha = f(x_1')$* (siehe Tab. 3) Maxima und die $\Delta\overline{G}^E$-Kurve einen Wendepunkt. Dabei ist ein druckabhängiges Glied in der für isotherme Messungen gültigen Form der DUHEM-MARGULES-Gleichung innerhalb der Meßgenauigkeit vernachlässigt (vgl. u.a. HAASE[14], S. 332). Bei den höheren Meßtemperaturen verflacht das Minimum der $\log_{10} f_2$-Kurve immer mehr (Abb. 3b). Entsprechend verschwindet

---

* Das Maximum der Trennfaktorkurve folgt direkt aus der Definitionsgleichung

$$\alpha = \frac{x_1'' \cdot x_2'}{x_1' \cdot x_2''} = \frac{p_{01} \cdot f_1^+}{p_{02} \cdot f_2^+} = \alpha_0 \cdot 10^{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \cdot f_1/f_2$$

durch Differentiation nach x_1'; dabei kann gesetzt werden $10^{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \text{const} \neq f(x_1')$. ($T = \text{const.}$)

auch der Wendepunkt der $\Delta\overline{G}^E$-Kurve allmählich bei den höheren Isothermen (Abb. 4). Auffallend ist noch der Verlauf der $\log_{10} f_1$-Kurve für 110 °C im wasserreichen Konzentrationsgebiet (Abb. 3a). Es ergibt sich ein fast linearer Anstieg von der Mischungslücke bis zum Maximum. Auch bei den übrigen Isothermen konnte ein nahezu geradliniger Anstieg von $x_1' = 1$ bis zum Maximum beobachtet werden. Bei dem

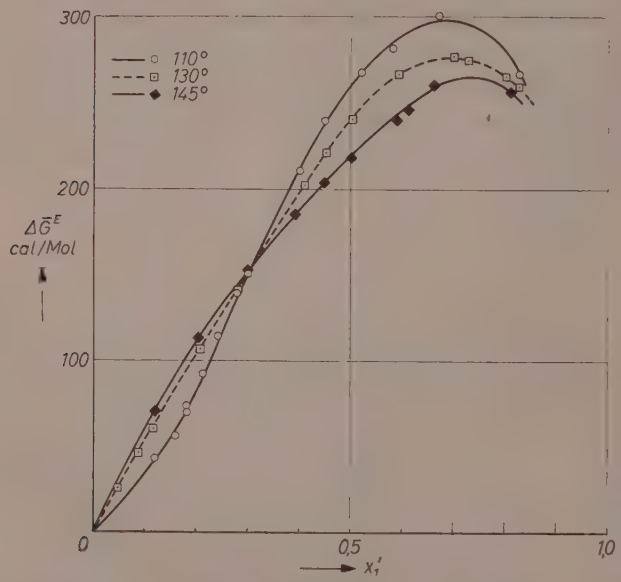


Abb. 4. ΔG^E-Kurven des Systems Wasser—Butylglykol für 110°, 130° und 145 °C

von Scatchard und Raymond[13] gemessenen System Äthanol—Chloroform, das ebenfalls einen Wendepunkt der $\Delta\overline{G}^E$-Kurve besitzt, verlaufen die $\log_{10} f$-Kurven ähnlich wie in Abb. 3a; über einen großen Konzentrationsbereich hat die $\log f_{Chlor.}$-Kurve ebenfalls einen nahezu geradlinigen Verlauf.

In die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten f_i und der $\Delta\overline{G}^E$-Werte gehen Fehler bei der Messung von T, p, p_{01}, p_{02}, ε_i, x' und x'' ein. Die Genauigkeit, mit der diese Größen gemessen wurden, ist im experimentellen Teil angegeben. Neben der Realgaskorrektur wirkt sich beim System Wasser—Butylglykol die Ungenauigkeit der Konzentrationsbestimmung im Dampf $\Delta x''$ und in der flüssigen Phase $\Delta x'$ am

stärksten auf die Aktivitätskoeffizienten f_i und auf $\Delta\overline{G}^E$ aus*. Der mittlere Gesamtfehler in $\Delta\overline{G}^E$ wird auf $\pm$ 2 cal/Mol geschätzt. Für den mittleren relativen Fehler der Aktivitätskoeffizienten des Wassers f_1 ergibt sich $\pm$ 0,3 bis 0,5%, für den des Butylglykols wegen der schlechteren relativen Genauigkeit der Dampfkonzentration $x_2'' \pm 0{,}5$ bis 1,0%. — Fehler der Realgaskorrektur ε_1 haben auf f_1 keinen großen Einfluß; auch das Mischglied $\Delta \cdot x_2''^2 \cdot p$ kann vernachlässigt werden, da $0{,}05 < x_2'' < 0{,}15$. Eine Ungenauigkeit der Realgaskorrektur für das Butylglykol ε_2 von z. B. nur 20% führt jedoch zu Abweichungen des Aktivitätskoeffizienten f_2 bei 110° von maximal 2,5% für die kleinsten Butylglykol-Konzentrationen und von etwa 1% im Konzentrationsbereich des Wendepunktes; wahrscheinlich ist jedoch der Fehler des nur nach einer Näherungsformel aus den kritischen Daten abgeschätzten B_2-Wertes bedeutend größer. Auch das Mischglied $\Delta \cdot x_1''^2 \cdot p$ kann unter Umständen großen Einfluß haben, da $0{,}85 < x_1'' < 0{,}95$ und Δ bei Mischungen polarer Substanzen recht beträchtliche Werte erreichen kann[17]. — Durch alle diese Fehler wird die Existenz des Wendepunktes der $\Delta\overline{G}^E$-Kurve nicht in Frage gestellt.

Die Meßdaten wurden besonders im Konzentrationsbereich des Wendepunktes auf thermodynamische Konsistenz geprüft. Die graphisch ermittelten Steigungen der $\log_{10} f_2$-Kurve stimmten gut mit den nach der DUHEM-MARGULES-Gleichung aus der $\log_{10} f_1$-Kurve berechneten überein**.

Das interessanteste Ergebnis der Messungen ist die Existenz eines Wendepunktes der $\Delta\overline{G}^E$-Kurve. Ein solches Verhalten der $\Delta\overline{G}^E$-Kurve wurde bisher erst bei einem einzigen System, nämlich Äthanol—Chloroform von SCATCHARD und RAYMOND[3] gefunden und von RÖCK und SCHRÖDER[20] bestätigt. Daher sprach HAASE[21] die Regel aus, daß $\Delta\overline{G}^E$-Kurven im allgemeinen frei von Wendepunkten sind. REHAGE[19] wies darauf hin, daß speziell in der Umgebung einer kritischen Ent-

---

* Man kann leicht zeigen, daß die Fehler der Aktivitätskoeffizienten Δf_1 und Δf_2, die aus den Konzentrationsfehlern $\Delta x'$ und $\Delta x''$ resultieren, sich bei der Berechnung von $\Delta\overline{G}^E$ teilweise oder völlig kompensieren, während sie sich bei der Konsistenzkurve $[R \cdot T \cdot \ln f_1/f_2 = f(x_1')]$ addieren. Die Konsistenzkurve ist also sehr gut zur Überprüfung der Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung geeignet.

** Bei der Konsistenzprüfung ist u. a. besonders auf die Realgaskorrektur ε_2 und deren Fehler zu achten.

[20] H. RÖCK und W. SCHRÖDER, Z. physik. Chem. Neue Folge **9** (1956) 277.

[21] R. HAASE, Discuss. Faraday Soc. **15** (1953) 270.

mischungstemperatur noch keine Ausnahme von dieser Regel bekannt sei. Beim System Wasser—Butylglykol mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur von 130,3 °C tritt jedoch ein ausgeprägter Wendepunkt der $\Delta\bar{G}^E$-Kurve bei 110 °C auf, der mit steigender Temperatur allmählich verschwindet, aber auch bei der kritischen Isotherme selbst noch vorhanden ist; allerdings liegt der Wendepunkt auf der butylglykolreichen Seite (bei $x_1' \approx 0{,}17$), die Mischungslücke jedoch ganz im wasserreichen Gebiet ($x_k^0 \approx 0{,}93$).

Herrn Professor Dr. W. Jost danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für das ihr entgegengebrachte Interesse. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte durch Sachbeihilfen die Ausführung der Messungen.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 233–245 (1959)

Über lichtelektrische Untersuchungen an Triphenylmethanfarbstoffen

Von

WALTER NODDACK, HANS MEIER und ARTUR HAUS

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 2. 2. 59)

Durch Prüfung der lichtelektrischen Eigenschaften gereinigter Triphenylmethanfarbstoffe wird gezeigt, daß die Photoelektrizität der Farbstoffe nicht auf undefinierbare Verunreinigungen, sondern auf einen echten Photoeffekt der Farbstoffmoleküle zurückzuführen ist.

Die Reinigung erfolgt nach der chromatographischen Adsorptionsmethode und die Messung der Photoströme mit Hilfe elektrisch geritzter Rasterzellen. Zur Untersuchung gelangen Kristallviolett, Malachitgrün, Brillantgrün, Parafuchsin und andere Farbstoffe dieser Gruppe.

I.

Wie die Untersuchungen über die Photoelektrizität organischer Farbstoffe[1–6] beweisen, zählen auch die Triphenylmethanfarbstoffe zu den lichtelektrisch aktiven Substanzen, deren Photoaktivität nicht als Folge einer photochemischen Reaktion, sondern durch primäre Bildung von Photoelektronen entsteht.

Diese Tatsache erschien bis in jüngster Zeit verschiedenen Autoren[7,8] unmöglich, da ihnen der exakte Nachweis der Farbstoff-Photo-

[1] W. NODDACK und H. MEIER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 691–696.

[2] H. MEIER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58** (1954) 859–867.

[3] H. MEIER, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **53** (1958) 18. Angew. Chem. **69** (1957) 732.

[4] H. MEIER, Z. physik. Chem. **208** (1958) 340–360.

[5] W. NODDACK, H. MEIER und A. HAUS, Z. physik. Chem. Neue Folge (1959) (im Druck).

[6] H. MEIER, Z. physik. Chem. Neue Folge (1959) (im Druck).

[7] W. WEST und B. H. CARROL, J. chem. Physics **15** (1947) 529–530.

[8] R. MATEJEK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 281–285.

elektrizität weder an der genannten Farbstoffklasse noch an Sensibilisatoren gelang. Zweifellos deuten auch die früher gemessenen geringen Photoströme und Spannungen[9–11], die meist erst nach einer intensiven Belichtung wahrgenommen wurden, eher auf eine photochemische Reaktion hin, als auf einen echten Photoleitungsprozeß. Außerdem lassen neuere Untersuchungen von NELSON u.a. über die Eigenschaften dieser mehr sekundären Photoströme — Methylierungseinfluß[12], Anionenwirkung[13], Temperatureffekte[14], Wellenlängenabhängigkeit[15] — eine Reihe charakteristischer Merkmale erkennen, die einen Zusammenhang zwischen der Photoelektrizität der Triphenylmethanfarbstoffe und der anorganischer Photoleiter unwahrscheinlich machen; es sei hier nur an die geringe Quantenausbeute oder die große Belichtungs- und Verdunklungsträgheit dieser Stoffe erinnert[10,14].

Die Beobachtung des Sperrschichtphotoeffekts[1,16], des inneren Photoeffekts bei Längsfeldbelichtung[2] und die Messungen mit den verbesserten Querfeldzellen[3] zeigen jedoch, daß diese Abweichungen in der Hauptsache durch die Meßanordnung bedingt sind. Denn die Photoströme setzen weitgehend trägheitslos ein — unterhalb 10^{-3} sec[17] —, erreichen mit geringen Spannungen schon Größenordnungen bis 10^{-6} Ampere, weisen eine Quantenausbeute bis 40% des theoretischen Quantenäquivalents auf[5] und stimmen auch in sonstigen Eigenschaften mit denen anorganischer Photoleiter überein; vgl.[16] und [18,19]. Es blieb nun noch die Frage von Bedeutung, ob tatsächlich die Farbstoffmoleküle selbst die Lichtelektrizität hervorrufen. Theoretisch war nämlich ein Photoeffekt an organischen Substanzen keineswegs zu erwarten[20] und gerade die Halbleiterphysik zeigt ja, daß Spuren von Verunreinigungen oft eine große Wirkung haben können.

[9] A. PETRIKALN, Z. physik. Chem. Abt. B. **10** (1930) 9–21.

[10] A. T. WARTANJAN, J. physik. Chem. UdSSR **20** (1946) 1065.

[11] L. BERGMANN und R. HÄNSLER, Z. Physik **100** (1936) 50–79.

[12] R. C. NELSON, J. chem. Physics **19** (1951) 798.

[13] R. C. NELSON, J. chem. Physics **20** (1952) 1327–1328.

[14] R. C. NELSON, J. chem. Physics **22** (1954) 890–892, 892–895.

[15] J. W. WEIGL, J. chem. Physics **24** (1956) 883–887.

[16] H. MEIER, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **50** II (1955) 301–347.

[17] H. MEIER, Angew. Chem. **68** (1956) 525.

[18] H. THIRRING und O. P. FUCHS, Photowiderstände, J. A. Barth-Verlag, Leipzig 1939.

[19] B. GUDDEN, Lichtelektrische Erscheinungen, Springer, Berlin 1928.

[20] R. BRÜNNER, A. OBERTH und G. SCHEIBE, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **50** I (1955) 283–299.

Gegen den Einfluß derartiger Beimengungen spricht wohl bereits die mit dem Absorptionsspektrum übereinstimmende Wellenlängenabhängigkeit des Photostroms[10, 15] und die strukturelle Beziehung des Effekts, die zu einer Klassifizierung der Farbstoffe führt[3]. Im folgenden soll jedoch diese Frage noch direkt an Hand systematischer Untersuchungen gereinigter und ungereinigter Farbstoffschichten überprüft werden.

II.

Die elektrische Meßeinrichtung, die im Prinzip aus einem Galvanometer — ZERNICKE: $1{,}3 \cdot 10^{-10}$ A/mm und MIRRAVI: $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ A/mm —, Spannungsquelle, Schutzwiderstand (1 $M\Omega$) und der an einer Quecksilber-Diffusionspumpe angeschlossenen Meßzelle besteht, wurde bereits an anderer Stelle beschrieben[3].

Abb. 1a.

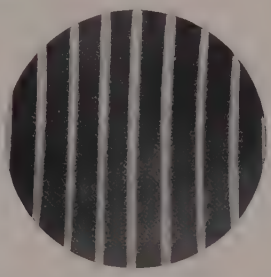


Abb. 1b

Abb. 1a. Abb. 1b. Photozellenausschnitt bei 45facher Vergrößerung [Rhodium auf Quarz] Mechanische Herstellung; Elektrische Herstellung

Den Hauptbestandteil bildet dabei das in der Meßzelle liegende Rasterphotoelement, welches erst den exakten Nachweis der Photoströme ermöglicht, da die meist benutzten einfachen Strichzellen für die Prüfung der Farbstoff-Photoelektrizität ungeeignet sind. Einmal ist die lichtelektrisch nutzbare Fläche der letzteren viel zu gering, um einen nennenswerten Photostrom ausbilden zu lassen, und zum anderen bewirkt der große Elektrodenabstand (0,5 bis 1 mm) ein Absinken der Quantenausbeute auf Grund der Beziehung $q = f(1/L)$ — vgl. (5) — unter die Nachweisgrenze. Darüber hinaus bettet sich der Farbstoff-Film häufig in die bei der Herstellung durch mechanisches Ritzen des Metallbelags im Quarz entstandenen Vertiefungen ein, reißt ab und verliert den Kontakt oder läßt infolge einer schlechten Rhodiumentfernung metallische Brücken und damit Überschläge entstehen (Abb. 1a).

Alle diese Fehler vermeiden die genannten, durch elektrisches Ritzen hergestellten Rasterphotozellen. Denn die rasterförmige Anordnung der Elektroden — Anzahl: 120 bis 240 auf 23 mm ⌀ —, deren Abstand unter 0.03 mm liegt, nützt eine große Farbstofffläche für die Untersuchung aus und bringt die Quantenausbeute auf einen hohen Wert[5]. Außerdem bleibt bei völliger Entfernung des Rhodiums die Quarzunterlage unbeschädigt, so daß sich der Farbstoff gleichmäßig über die Zelle ausbreiten kann (Abb. 1b).

Die dünnen Farbstoffschichten (10^{-4} bis 10^{-6} cm) wurden durch Eindunstenlassen einer Farbstofflösung bestimmter Konzentration bei vermindertem Druck erhalten.

Der optische Teil der Versuchsanordnung ermöglicht mit Hilfe eines Christiansenfilters — vgl.[21] — die Belichtung in der Absorptionsbande des Farbstoffs. Für die Messungen wurde nur der im Belichtungsaugenblick, das heißt, der innerhalb 1 Sekunde fließende Photostrom, aufgezeichnet. Dieser Strom kann trotz seiner Neigung, mit längerer Belichtung weiter anzusteigen, als Kennzeichen des echten Photoeffekts gelten. Denn an bestimmten Sensibilisatorfarbstoffen und auch an Triphenylmethanfarbstoffen in einer anderen Versuchsanordnung wächst dieser „Primärstrom" nicht mehr weiter, sondern bleibt auch bei langer Belichtung konstant (S. a. a. O.).

III. Reinigungsmethode

Die Reinigung der Triphenylmethanfarbstoffe erfolgt nach dem Verfahren der Adsorptionschromatographie, das wohl als das wirksamste Mittel zur Entfernung von Verunreinigungen aus Farbstoffen gelten kann[22–25]. Denn der meist größere Unterschied der Adsorptionsaffinitäten im Vergleich zur Differenz der Löslichkeiten gibt dieser Methode den Vorzug vor der fraktionierten Kristallisation. Die Einheitlichkeit in einer Adsorptionssäule beweist darüber hinaus noch eher die chemische Reinheit als beispielsweise die Bestimmung des Schmelzpunkts oder Aufnahme eines Spektrums[23].

---

[21] W. NODDACK und H. JARCZYK, Die Farbe 4 2/3 (1955) 67.

[22] M. TSWETT, Ber. dtsch. bot. Ges. **24** (1906) 384.

[23] L. ZECHMEISTER und L. v. CHOLNOKY, Die Chromatographische Adsorptionsmethode, Springer, Wien, 1938.

[24] E. LEDERER, Chromatography; A Review of Principles and Applications 1957.

[25] G. HESSE, Angew. Chem. **49** (1936) 315.

Eine Reinigung kann dadurch erschwert werden, daß die Substanz mit dem pulverförmigen Adsorbens oder dem zur Entwicklung benutzten Lösungsmittel reagiert. Da gerade nach RUGGLI und JENSEN[26] an den Triphenylmethanfarbstoffen eine Aufhellung in der Al_2O_3-Säule beim Entwickeln mit Wasser auf die Möglichkeit einer hydrolytischen Reaktion hinzudeuten scheint, wurde hier zur Vermeidung dieses Fehlers mit organischen Lösungsmitteln gearbeitet.

Eventuell ist auch der Unterschied der Adsorptionsaffinitäten zu gering, um eine wirkungsvolle Trennung zu gewährleisten. Diese Störung setzte man im folgenden durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel (Chloroform und Aceton) bzw. einer Veränderung des Adsorbens (Al_2O_3 der Aktivitätsstufen 1 und 4) von vornherein auf ein Minimum herab; denn die Adsorptionsisothermen auch sehr verwandter Stoffe können derartigen Änderungen kaum in der gleichen Weise folgen.

Apparatur

In dem zur chromatographischen Reinigung benutzten Gerät — Unterdruckapparatur — weist die Säule eine Länge von 25 cm und einen Durchmesser von 2 cm auf. Als Adsorbens — Füllhöhe 20 cm — wurde Aluminiumoxyd — fast neutral; Aktivitätsstufe 1 — der Firma Woelm und zum Lösen, Entwickeln und Eluieren Chloroform, Aceton und Methanol p.a. der Firma Merck verwendet. Die Aktivitätsstufe 4 des Al_2O_3 erhielt man durch Zugabe von 17 g dest. H_2O zu 165 g Al_2O_3 Ak 1.

Der Reinigungsvorgang verlief in der üblichen Reihenfolge: Herstellung der Trennsäule und eventuell Anfeuchten mit dem Lösungsmittel; Aufbringen der Farbstofflösung, die zur Vermeidung einer Kristallisation in der Säule eine Konzentration von nur 0,5 % besitzt; Zugabe des Lösungsmittels zur Entwicklung unter Saugen; Entfernung des Chromatogramms aus der Säule und Zerlegung in Zonen; Elution.

Bemerkung zur Reinigung

Für die Reinigung und anschließende lichtelektrische Untersuchung waren folgende als Chloride und Oxalate vorliegende Farbstoffe vorgesehen: Kristallviolett, Malachitgrün, Parafuchsin, Brillantgrün, Hofmanns-Violett und Anilinblau — „reinst" — der Firma Merck und der Farbwerke Hoechst. Das Wesentliche der einzelnen Chromatogramme gibt die Tab. 1 an:

[26] P. RUGGLI und P. JENSEN, Helv. chim. Acta **18** (1935) 624.

[27] A. ROSE, RCA Review **XII** (1951) 362–414.

Tabelle 1

Farbstoff / Chromatogramm	Kristallviolett	Malachitgrün	Parafuchsin	Anilinblau	Brillantgrün	Hofmannsviolett
1. Chromatogramm						
Adsorbens:	Al_2O_3 Ak 1	Al_2O_3 Ak 1	Al_2O_3 Ak 1	Al_2O_3 Ak 1	Al_2O_3 Ak 1	Al_2O_3 Ak 1
Lösungsmittel (Entw.):	$CHCl_3$	$CHCl_3$	$CHCl_3 + CH_3OH$	$CHCl_3$	$CHCl_3$	$CHCl_3 + CH_3OH$
Elution:	CH_3OH I leicht	CH_3OH I schwer	CH_3OH s. leicht	CH_3OH I s. leicht	CH_3OH I s. schwer	CH_3OH s. leicht
Zonen (mm):						
I: (ob.)	breit violett	60 dunkelblaugrün	80 rot	120 dunkelblau	120 grün blau	200 dunkelrot
II:	5 schwarzgrün	40 weiß	weiß	50 dunkelgrün	10 gelbgrün	
III:	weiß	40 grünblau		weiß	weiß	
IV:		10 hellgrün				
V:		weiß				
Bemerkung:			starke Adsorption	schwache Adsorption	s. schwache Adsorption	Zone wandert rasch
2. Chromatogramm	mit I. Zone	mit I. Zone		mit I. Zone	mit I. Zone	
Adsorbens:	Al_2O_3 Ak 1	Al_2O_3 Ak 1	Al_2O_3 Ak 4	Al_2O_3 Ak 4	Al_2O_3 Ak 4	Al_2O_3 Ak 4
Lösungsmittel (Entw.):	Aceton	$CHCl_3$	$CHCl_3 + CH_3OH$	$CHCl_3$	Aceton	$CHCl_3 + CH_3OH$
Elution:	CH_3OH I leicht	CH_3OH I schwer	CH_3OH s. leicht	CH_3OH I s. leicht	CH_3OH s. leicht	CH_3OH s. leicht
Zonen (mm):						
I: (ob.)	100 violett	60 dunkelblaugrün	60 rot	50 dunkelblau	30 grün blau	100 dunkelrot

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Farbstoff — Chromatogramm	Kristallviolett	Malachitgrün	Parafuchsin	Anilinblau	Brillantgrün	Hofmannsviolett
II:	weiß	10 weiß	weiß	weiß	weiß	weiß
III:		130 grünblau				
IV:						
Bemerkung:		3. 4. 5. Chromatogramm (s. Text)	starke Adsorption	starke Adsorption	starke Adsorption	

Von den obigen Farbstoffen stellt praktisch nur Malachitgrün der chromatographischen Reinigung Schwierigkeiten entgegen; denn es gelingt nicht, die obere Hauptzone rein zu erhalten. Bei mehrmaligem Chromatographieren spaltet nämlich dieser obere Bezirk immer wieder in einen oberen, kleiner werdenden dunkelblaugrünen und einen unteren helleren grünblauen Abschnitt auf. Schließlich verschwindet der obere Teil völlig und geht in die untere Zone über.

Als Verunreinigung kann man deshalb wohl nur das im ersten Chromatogramm beobachtete schmale hellgrüne Band (Zone IV) ansprechen. Das aus der oberen und unteren Zone eluierte Malachitgrün erwies sich auch auf Grund des UR-Spektrums (Aufnahme mit einem Leitz-UR-Spektrographen) weitgehend identisch.

IV. Lichtelektrische Eigenschaften

Im folgenden wird die Photoaktivität chromatographisch gereinigter und handelsüblich reinster Triphenylmethanfarbstoffe durch Prüfung verschiedener Photostrom-Eigenschaften miteinander verglichen. Man erkennt dabei, daß die extreme Reinigung das lichtelektrische Verhalten der Farbstoffe in keiner Weise ändert.

Einstufung als Vakuum-Photoleiter

Die lichtelektrische Klassifizierung der organischen Farbstoffe (3) ergab die Zugehörigkeit der Triphenylmethanfarbstoffe zur Gruppe der Vakuum-Photoleiter und man schloß bereits aus dieser Regel auf

die primäre Wirkung der Farbstoffmoleküle für den Photoeffekt. Die jetzt durchgeführten Versuche mit chromatographierten Farbstoffen bestätigen dies, da keine Änderung der Einstufung bei der Reinigung

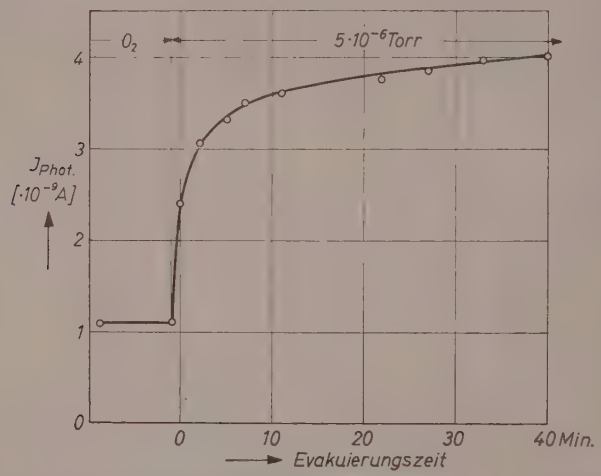


Abb. 2. $I_{Phot.} = f$ (Evakuierungszeit) Malachitgrün. $\lambda = 5275$ Å (ger.; unt. Zone)

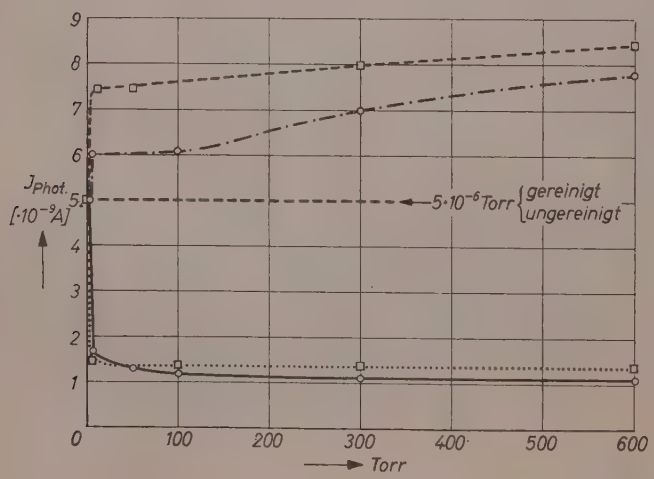


Abb. 3. $I_{Phot.} = f(O_2, H_2)$ Hofmannsviolett $\lambda = 5300$ Å
gereinigt: —.—.—.— H_2 ———— O_2 ungereinigt: - - - - - - - - H_2 ..... O_2

erfolgt. Der Photostrom des gereinigten Malachitgrüns weist beispielsweise eine völlig analoge Steigerung und Stabilisierung bei Minderung des Drucks auf $5 \cdot 10^{-6}$ Torr auf, wie der des handelsüblichen Präparats (vgl. Abb. 2).

Gaseinfluß

Die Reinigung ändert an der Wirkung von Gasen auf den Vakuumphotostrom nichts: Sauerstoff mindert somit den Photostrom gereinigter und ungereinigter Farbstoffschichten, während ihn Wasserstoff[6] infolge der Bildung einer Anreicherungsrandschicht fördert (Abb. 3).

Es sei hier noch bemerkt, daß die Größenordnung der Photoströme in den meisten Fällen erhalten bleibt. Eine Ausnahme stellen nur Farbstoffe dar, die nach der Reinigung als Folge von Anlagerungsreaktionen u. a. eine Änderung in der Schichtstruktur aufweisen.

Spannungs- und Intensitätsabhängigkeit

Die Meßreihen der Abb. 4 und 5 lassen erkennen, daß die Zunahme der bei kurzzeitiger Belichtung fließenden Photoströme mit der Spannung und Intensität auch die Photoaktivität der gereinigten Triphenylmethanfarbstoffe charakterisiert.

Verdunklungs- und Belichtungsträgheit

Als eine Eigenart der Photoströme von Triphenylmethanfarbstoffen wurde oft eine große Trägheit derselben beschrieben[14] und als Hinweis für den Ablauf einer photochemischen Reaktion angesehen. Neuere Messungen beweisen jedoch, daß diese Trägheitseffekte hauptsächlich in der Meßanordnung begründet liegen und durch Verringerung des Elektrodenabstands weitgehend aufhebbar sind. In Analogie zu anorganischen Widerstandszellen kann man eben auch bei Farbstoffen „harte" und „weiche" Photozellentypen unterscheiden[18].

Trotz dieser Möglichkeit, die Einsatz- oder Verdunklungsträgheit zu verringern, ist den Triphenylmethanfarbstoffen doch eine gewisse Neigung zur Ausbildung dieser Störung nicht abzusprechen. Denn während manche Sensibilisatoren auch bei den hier verwendeten Rastersystemen (Elektrodenabstand nur 0,03 mm) einen sofortigen Stromeinsatz und Abnahme im Dunkeln zeigen, nimmt der Photostrom der Triphenylmethanfarbstoffe zum Beispiel bei Belichtungsende nur

relativ langsam ab. Es ist deshalb die Frage naheliegend, ob für die Trägheit dieser Farbstoffklasse als Haftstellen wirkende Verunreinigungen verantwortlich sind (vgl.[27,5]).

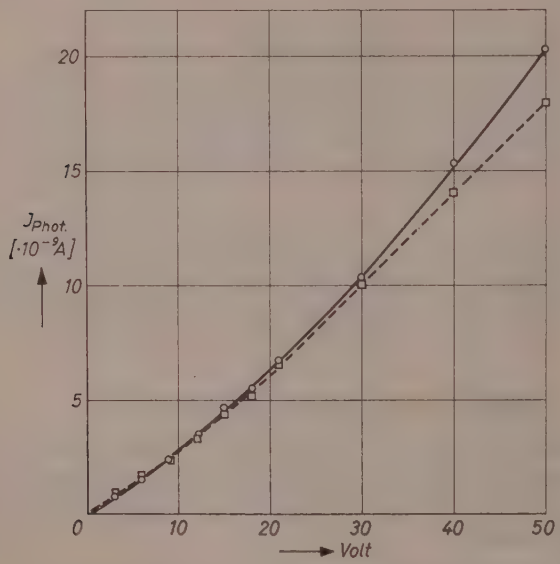


Abb. 4. $I_{Phot.} = f$ (Spannung) Hofmannsviolett
ungereinigt: ———— gereinigt: - - - - - - - - - $\lambda = 5300$ Å

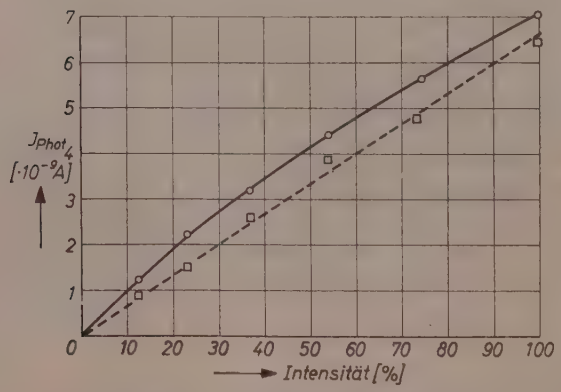


Abb. 5. $I_{Phot.} = f$ (Intens.) Brillantgrün
ungereinigt: ———— gereinigt: - - - - - - - - - $\lambda = 5420$ Å

Wie die Abb. 6 beweist, ändert die chromatographische Reinigung den Verlauf des Abklingstroms in keiner Weise, so daß Fremdstoffe kaum die Rolle dieser Haftstellen übernehmen können. Es bleibt deshalb dahingestellt, ob man hierfür allein Ungleichmäßigkeiten im Gitterbau und ähnliche Störungen oder bestimmte, an die Struktur der Farbstoffe gebundene Terme — möglicherweise Triplettzustände[28] — diskutieren darf.

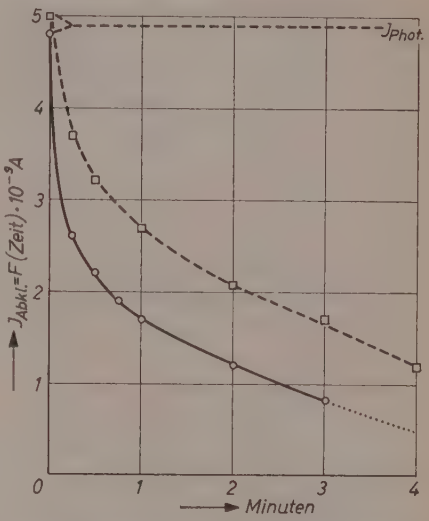


Abb. 6. Abklingstrom Hofmannsviolett
ungereinigt: gereinigt: - - - - - - -

Strukturabhängigkeit

Über die charakteristische Abhängigkeit der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Triphenylmethanfarbstoffe vom Methylierungsgrad der Aminogruppe wurde schon an anderer Stelle berichtet[5]. Es liegt dabei, wie hier nochmals besonders betont sei, kein von Verunreinigungen vorgetäuschter Nebeneffekt vor, sondern ein echter Einfluß der Methylamino-Gruppe auf die Photoleitung. Denn die intensive Reinigung ändert an der Empfindlichkeitsreihe $-CH_3 \gg -C_2H_5 \approx -C_6H_5 \approx -H$ (definiert durch die Quantenausbeute) nichts.

Quantenausbeute

Die Messungen der Quantenausbeuten φ gereinigter und ungereinigter Triphenylmethanfarbstoffe stellen ebenfalls sicher, daß Verunreinigungen nicht den Photoeffekt bedingen. Interessanterweise beträgt φ zum Beispiel am Kristallviolett $3{,}3 \cdot 10^{-1}$ (5) und befindet sich somit in einer dem Pinacyanol ähnlichen Größenordnung. Es entspricht deshalb nicht der Wirklichkeit, ein abweichendes Sensibilisierungsverhalten allein auf verschiedene lichtelektrische Empfindlichkeiten der Farbstoffe zurückführen zu wollen[29].

[28] G. Porter und M. W. Windsor, J. chem. Physics **21** (1953) 2088.
[29] R. C. Nelson, J. opt. Soc. America **46** (1956) 10—13.

In diesem Zusammenhang sei noch die Eigenart der Farbstoffe erwähnt, mit abnehmender Schichtdicke die Quantenausbeute zu erhöhen.

Tabelle 2

Nr.	Farbstoffe	*Primärer Photoeffekt* Querfeld-Längsfeld-Sperrschicht-Anordnung		*Sonstige Photoeffekte* (Vgl. Anmerkung)
1.	Kristallviolett	(3–5)	(30)	I: (9, 10, 12, 14); K: (11, 31)
2.	Malachitgrün	(3–6)	(1, 16)	I: (10, 12, 15); K: (11) B: (31–33)
3.	Methylviolett 2B	(3)	(2) (1, 16)	I: (12)
4.	Brillantgrün	(3–6)	(1, 16)	I: (9); Ä: (34)
5.	Anilinblau	(3, 5, 6)		
6.	Parafuchsin	(3–5)	(1, 16)	I: (9, 10, 12, 14); K: (11); B: (33); Ä: (34–36) aber (37)!
7.	Hofmannsviolett	(3–6)		
8.	Viktoriablau	(3, 4)	(n. veröff.)	
9.	Türkisblau	(3, 4)	(n. veröff.)	I: (9)
10.	Methylgrün	(3)		I: (12)
11.	Patentblau	(3)		
12.	Auramin	(3)		

Anmerkung: I: Innerer Effekt; Widerstandsabnahme bei langer Belichtung und evt. erst bei hoher Temperatur (9, 10); große Trägheit. Ausbleichreaktion nicht ganz auszuschließen.

B: BECQUEREL-Effekt; im alkalischen bzw. saueren Medium besteht Möglichkeit einer Photooxydation und Reduktion.

K: Kristallphotoeffekt

Ä: Äußerer Photoeffekt, der im Sichtbaren von FLEISCHMANN[37] abgelehnt wird.

---

[30] H. MEIER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 1029–1037.

[31] HOANG THI NGA, J. Chim. physique **32** (1935) 564.

[32] C. STORA, J. Chim. physique **34** (1937) 532.

[33] P. J. HILLSON und E. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. **216** (1953) 458–476.

[34] F. HLUČKA, Z. Physik **38** (1926) 589; **81** (1933) 66—79.

[35] A. PREDWOTIDELE und N. NETCHAEVA, Z. Physik **29** (1924) 332.

[36] N. AKULOV, Z. Physik **41** (1927) 920.

[37] R. FLEISCHMANN, Ann. Physik **5** (1930) 73—106.

V.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Photoelektrizität der Farbstoffe eine spezifische Eigenschaft dieser Substanzen darstellt, die nicht von Verunreinigungen vorgetäuscht wird.

Da die obigen Handelsfarbstoffe von vornherein kaum chromatographisch rein vorliegen dürften, ist aus den Versuchen außerdem zu folgern, daß geringe Beimengungen — abgesehen von den sehr wirksamen Gasen und Sonderfällen, wie Antisensibilisation, Mischungen[3] u.a. — das photoelektrische Verhalten der Farbstoffe nicht in der gleichen Weise beeinflussen, wie im Falle anorganischer Halbleiter. Dies überrascht nicht, weil ja Sensibilisatoren und andere auf Grund eines Elektronenmechanismus bei bestimmten Vorgängen wirksame Farbstoffe auch keinen anderen Reinigungsverfahren unterworfen werden, als für einen lichtelektrischen Vergleichsversuch.

In den bekannten Fällen läßt sich die „photoelektrische Reinheit" bereits auf Grund einer orientierenden Einstufung als Vakuum- oder O_2-Photoleiter ermitteln.

Der durch die verbesserte Meßanordnung erbrachte Beweis einer echten Photoelektrizität der Triphenylmethanfarbstoffe gibt jetzt die Möglichkeit, die meisten der früher beobachteten sekundären Photoeffekte dieser Farbstoffgruppe als Folge eines primären Photoleitungsprozesses anzusehen. Die Übersicht der Tab. 2 enthält deshalb neben den neueren Untersuchungen auch Angaben über diese früheren photoelektrischen Messungen.

In Analogie zu den übrigen Farbstoffen findet die primäre Photoaktivität der Triphenylmethanfarbstoffe ihre Deutung ebenfalls mit Hilfe des Bändermodells[3,4], das die oben genannten Erscheinungen zwangslos erklärt. Die Grundzustände der Schichtmoleküle stellen dabei das Grundband und die Anregungs-Singulett-Zustände das sogenannte Leitfähigkeitsband dar, in welchem die Photoelektronen die Farbstoffschicht durchwandern können.

Aus dem Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 246—248 (1959)

Kurze Mitteilung

Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Natriumchlorid

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. 3. 59)

Messungen von Druckkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit an Ionenkristallen sind bisher nur bei Temperaturen von maximal 410 °C und nur an Silber- und Kupfer-(I)-halogeniden ausgeführt worden[1,2,3,4,5]. Auf die Bedeutung der Druckabhängigkeit vor allem bei Ionenkristallen mit SCHOTTKY-Fehlordnung ist mehrfach hingewiesen worden[1,6,7]. Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Alkalihalogenide wurde eine Druckbombe konstruiert, die es ermöglicht, bei Temperaturen von maximal 700 °C und Drucken bis 500 Atm die Leitfähigkeit zu messen. Die Druckbombe besteht aus einem einseitig aufgebohrten Rundstab aus „Remanit 1880 ST". Der Bombenverschluß mit zwei isolierten elektrischen Durchführungen ragt nach unten aus dem Ofen und wird gekühlt; so bereitet die Dichtung keine Schwierigkeiten. Zwei getrennte Heizwickelungen sorgen dafür, daß am Ort der Probe kein störender Temperaturgradient auftritt; außerdem wird die Temperatur durch ein Platin-Widerstandsthermometer unmittelbar neben der Probe in der Bombe bestimmt. Zur Drucküberträgung dient reiner Stickstoff.

---

[1] W. JOST und G. NEHLEP, Z. physik. Chem. Abt. B **34** (1936) 348.

[2] W. JOST und S. MENNENÖH, Z. physik. Chem. **196** (1950) 188.

[3] S. KURNICK, J. chem. Physics **20** (1952) 218.

[4] K. H. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge **9** (1956) 302.

[5] W. BIERMANN und H. J. OEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **17** (1958) 163.

[6] W. JOST und G. NEHLEP, Z. physik. Chem. Abt. B **32** (1926) 1.

[7] W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids, Gases. Academic Press, Inc., New York (1952).

Es wurden bisher Messungen an reinem *NaCl* (p. a. Merck) und *NaCl* mit Zusätzen von $CdCl_2$ oder $CaCl_2$ durchgeführt. Als Proben dienten Preßkörper von etwa 1 mm Dicke, die unter Vakuum mit einem Druck von 10000 kg/cm² hergestellt waren. Abb. 1 zeigt die elektrische Leitfähigkeit und Abb. 2 deren Druckkoeffizienten. Wie aus der Leitfähigkeitskurve zu entnehmen ist, erfolgt im Bereich von 500 °C bis 570 °C bei Proben aus *NaCl* (p. a. Merck) der Übergang von der Eigenleitung in die Störleitung. Im oberen Temperaturbereich ist die Zahl der Leerstellen durch das thermische Fehlstellengleichgewicht bestimmt, im unteren dagegen ist sie durch Verunreinigungen gegeben und daher von der Temperatur unabhängig. Während bei hohen Temperaturen der Druckkoeffizient von *NaCl* (p. a. Merck) wenig von der Temperatur abhängt, erfolgt in dem erwähnten Übergangsgebiet ein starker Abfall mit fallender Temperatur.

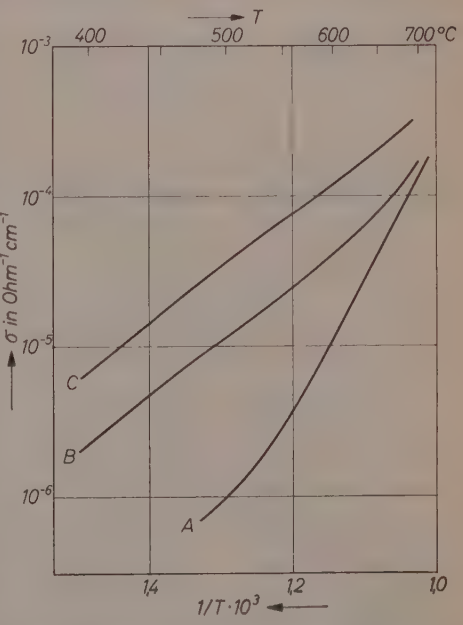


Abb. 1. Elektrische Leitfähigkeit; A. *NaCl* (p. a. Merck); B. *NaCl* + $4 \cdot 10^{-3}$ Mol-% $CdCl_2$; C. *NaCl* + $1 \cdot 10^{-2}$ Mol-% $CaCl_2$

Leider konnte der Druckkoeffizient bei tieferen Temperaturen nicht mehr gemessen werden, da der Probenwiderstand zu groß war. Doch der Wert, auf den der Druckkoeffizient ungefähr abfällt, kann auf eine anderen Art bestimmt werden. Durch Zusatz von zweiwertigen Kationen kann man die Zahl der Leerstellen erhöhen, so daß schon bei höherer Temperatur die Störleitung beginnt. Es wurden Proben von *NaCl* + $4 \cdot 10^{-3}$ Mol-% $CdCl_2$ untersucht. Die Leitfähigkeitskurve aus Abb. 1 zeigt, daß das Übergangsgebiet jetzt oberhalb von 600 °C liegt, während darunter die Zahl der Leerstellen konstant ist. Der Druckkoeffizient nimmt in dem Übergangsgebiet mit fallender Temperatur ab und bleibt unterhalb von ungefähr 600 °C fast konstant. Ferner

wurde eine Probe mit einem Zusatz von $1 \cdot 10^{-2}$ Mol-% $CaCl_2$ untersucht, bei der die Zahl der Leerstellen im ganzen Temperaturintervall nahezu konstant ist.

Der Druckkoeffizient $\frac{1}{\sigma}\frac{\Delta\sigma}{\Delta p}$ läßt sich daher in zwei Größen aufspalten, in die Druckabhängigkeit der Beweglichkeit $\frac{1}{u}\frac{\Delta u}{\Delta p}$ und in die Änderung der Zahl der Leerstellen mit dem Druck $\frac{1}{n}\frac{\Delta n}{\Delta p}$. Für 650 °C

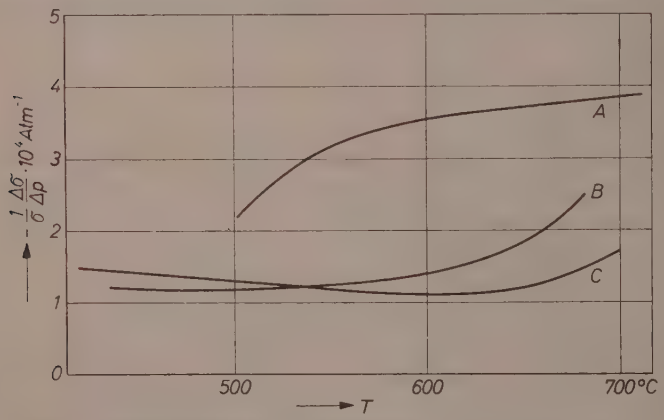


Abb. 2. Druckkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Abb. 1)

erhält man aus den experimentellen Werten $\frac{1}{\sigma}\frac{\Delta\sigma}{\Delta p} = -3{,}7 \cdot 10^{-4}$ Atm^{-1} und $\frac{1}{u}\frac{\Delta u}{\Delta p} = -1{,}2 \cdot 10^{-4}$ Atm^{-1} für die Änderung der Zahl der Leerstellen $\frac{1}{n}\frac{\Delta n}{\Delta p} = -2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Atm^{-1}.

Messungen an anderen Alkalihalogeniden ohne und mit Zusätzen von zweiwertigen Kationen sind im Gang. Ferner soll versucht werden, die Einstellgeschwindigkeit von Druckkoeffizienten an Einkristallen zu beobachten.

Herrn Professor Dr. W. Jost danke ich für die Anregung und Förderung der Arbeit, Herrn Dr. H. J. Oel für manche Diskussionen.

W. Biermann

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Buchbesprechungen

Fortschritte der angewandten Radioisotopie und Grenzgebiete. Herausgegeben von E. H. Graul. Bd. I und Bd. II, Verlag Dr. Alfred Hüthig, Heidelberg 1957. 245 bzw. 260 Seiten, Preis Bd. I DM 26,—, Bd. II DM 32,—

Die vorliegenden beiden Bände enthalten die folgenden Beiträge: *Band I:* K. J. Bobin (Reaktorabteilung des Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Großbritannien): Reaktorbau und Isotopengewinnung. – H. Böhm (Düsseldorf): Zählen oder messen? – K. Sommermeyer (Radiologisches Institut der Universität Freiburg): Grundlagen und Fortschritte der Isotopendosimetrie. – K. Kaindl (Biologisches Laboratorium der Österreichischen Stickstoffwerke A. G., Linz): Anwendungsmethoden von Radioisotopen in der Landwirtschaft. – E. H. Graul (Abteilung für Strahlenbiologie und Isotopenforschung des Strahleninstituts der Universität Marburg/Lahn): Zur Beurteilung der biologischen Gefahren bei der Verseuchung durch radioaktive Spaltprodukte. – *Band II:* A. Montens (Ruhrverband, Essen): Isotope in der Technik. – H. Billion (Strahleninstitut der Freien Universität Berlin): Radiojodtest der Schilddrüsenfunktion. – E. H. Graul: Inkorporierung und Dekorporierung radioaktiver Spaltprodukte. – W. Koch (Orthopädische Universitätsklinik und Poliklinik Münster i. W.): Die spezifische Strahlenreaktion des Knochens. – E. H. Graul und H. Dreiheller (Marburg/Lahn): Über Bau und Einrichtung von Radioisotopenabteilungen (mit praktischen Hinweisen für das Arbeiten mit Radioisotopen). – Der Herausgeber hat sich mit der durch diese beiden Bände eingeleiteten Buchserie die Aufgabe gestellt, in Form von Einzeldarstellungen die bisherigen Ergebnisse in Forschung und Praxis bei der verschiedenartigen Anwendung radioaktiver Isotope aufzuzeigen. In Band I entspricht vor allem der von Kaindl verfaßte Abschnitt über die Anwendung von Radioisotopen in der Landwirtschaft dieser Absicht des Herausgebers, in Band II sind es die Beiträge von Montens, Billion und Koch. Die drei ersten Abschnitte des 1. Bandes vermitteln Grundlagenkenntnisse, über die jeder, der mit radioaktiven Stoffen umgeht, verfügen sollte. Besonders hervorzuheben ist dabei der von K. Sommermeyer verfaßte Abschnitt über Dosimetrie, da hier einer der wenigen in Deutschland auf diesem Gebiete zur Verfügung stehenden Fachleute neben einer kritischen Besprechung der verschiedenen international festgelegten Dosiseinheiten und der Methoden der Dosismessung vor allem wichtige praktische Hinweise und Formeln zur Dosisberechnung bzw. -abschätzung unter verschiedenen Voraussetzungen gibt. Der von E. H. Graul verfaßte Teil über die Gefahren der Kontamination durch radioaktive Spaltptodukte (Band I) gehört in das große

Kapitel „Strahlenschutz". Die praktische Bedeutung dieses gesamten Problemkreises hätte allerdings verdient, der Darstellung seiner verschiedenen Aspekte einen vollständigen Band der Serie zu widmen, zumal auch am Ende des ersten Abschnittes (Reaktorbau) des Bandes I die Fragen der Abschirmung und Gesundheitsvorkehrung nur angedeutet werden. Auch der Beitrag von E. H. Graul in Band II über die Probleme der Inkorporierung und Dekorporierung radioaktiver Spaltprodukte, der erstmals in der deutschen Literatur eine zusammenfassende objektive Darstellung dieses praktisch so bedeutsamen neuen Teilgebiets gibt, hätte dann in den Band „Strahlenschutz" übernommen werden können. — Die beiden Bände geben einen Überblick und eine gute Orientierungsmöglichkeit über einige neuere medizinisch-biologische und technische Anwendungsformen von Radionukliden. Sie können allen an diesem Gebiete Interessierten empfohlen werden.

H. Muth, Frankfurt a. M.

Grundaufgaben des physikalischen Praktikums. Herausgegeben von Schaefer-Bergmann-Kliefoth. 6. Auflage. B. G. Teubner-Verlag, Stuttgart 1957. Mit 144 Abbildungen, 219 Seiten. Preis DM 12,60.

Das nunmehr in der 6. Auflage vorliegende Praktikumsbuch ist seit vielen Jahren in den physikalischen Anfängerpraktika beliebt und bewährt. Über seine großen Vorzüge besonders in der Methodik und in dem Bestreben, den Studenten in die Meßtechnik einzuführen und ihn zum Beobachten zu erziehen, braucht hier nichts Neues gesagt zu werden, zumal die neue Auflage bei zahlreichen Verbesserungen ganz den Charakter der früheren Auflagen wahrt.

Der Stoff-Auswahl möchte der Referent dagegen nicht so uneingeschränkt zustimmen. Wenn man das Ziel eines physikalischen Anfängerpraktikums darin sieht, den Studenten mit dem Messen und der Meßtechnik vertraut zu machen und außerdem das in der Vorlesung erworbene Wissen durch eigenes Experimentieren an den wichtigsten Punkten der Physik zu vertiefen, dann wünscht man neben den klassischen auch moderne Meßmethoden (etwa neben einem Elektroskop auch ein Zählrohr und neben einer Photozelle auch einen Photomultiplier). Ferner erscheinen dem Referenten einige Versuche so instruktiv und grundlegend, daß er sie nur ungern in einem Praktikum vermißt: z. B. Gekoppelte Pendel, einfache Fourieranalyse, Elektrolytischer Trog, oder in der Optik die Ausmessung der Balmerserie. Dabei würde sich auch die Möglichkeit ergeben, dem Planckschen Wirkungsquantum einen Eingang in das Anfängerpraktikum zu schaffen. Es erscheint heute nicht mehr angängig, die Atom- bzw. Kernphysik mit nur einem Versuch zu berücksichtigen und in die Abteilung Elektrizität einzuordnen.

Schließlich wäre zu überlegen, ob es nicht an der Zeit wäre, einige moderne Versuche aus dem Fortgeschrittenen- in das Anfängerpraktikum zu übernehmen: etwa cm-Wellen, Vakuum, Transistor. Doch kann man gerade über die Stoffauswahl verschiedener Meinung sein, und im Rahmen der von den Autoren getroffenen Auswahl ist das Buch hervorragend und ohne Vorbehalt zu empfehlen.

H. C. Wolf, Stuttgart

Mikrowellen-Meßtechnik. Von FRIEDRICH J. TISCHER. Band 12 der Technischen Physik in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von W. MEISSNER. 310 Seiten mit 257 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg und J. F. Bergmann, München 1958. Preis DM 54,—

Während es über die theoretischen Grundlagen der Mikrowellenphysik bereits einige sehr gute deutschsprachige Bücher gibt, fehlte bisher ein Werk, das sich speziell mit meßtechnischen Fragen beschäftigt. Diese Lücke schließt das vorliegende Werk von TISCHER. Das Buch ist ausschließlich auf die Fragestellung des Meßtechnikers zugeschnitten, wobei sowohl der reine Hochfrequenztechniker als auch der Physikochemiker bzw. Physiker, der sich mit den Problemen der Wechselwirkung der Mikrowellen mit der Materie befaßt, die ihn interessierenden meßtechnischen Probleme behandelt findet.

Der Verfasser gibt keinerlei Einleitung in die Theorie der Mikrowellen und ihrer Schaltelemente. Die Theorie der Hohlleiter, die Impedanzkonzeption in Hohlleitern usw. wird vom Verfasser vorausgesetzt, worauf auch im Vorwort ausdrücklich hingewiesen wird. Die Hauptabschnitte des Buches behandeln Frequenzmessung, Leistungsmessung, Anpassung und Impedanzmessung, Gütewertmessung, Materialmessung, Antennenmessung, Feldstärke- und Feldverteilungsmessung, Rauschmessung. Zwei weitere Abschnitte sind den Abschluß- und Durchgangselementen gewidmet. Jeder Abschnitt enthält Überblicke über die prinzipiellen Meßmethoden sowie die zu verwendenden Meßgeräte. Ausführlich sind Fehlermöglichkeiten und Grenzen der Genauigkeit der einzelnen Methoden diskutiert. Eine Fülle von Schaltbildern, Abbildungen, Diagrammen und Tabellen erhöht den Wert des Werkes. Jeder Abschnitt schließt mit einem umfassenden Literaturverzeichnis, das bis in die jüngste Gegenwart reicht.

Die große praktische Erfahrung des Verfassers, die sich auch in einer größeren Anzahl von ihm entwickelter bzw. verbesserter und in dem Buch beschriebener Meßmethoden und Meßgeräte widerspiegelt, hat ein Werk entstehen lassen, das für jeden auf dem Mikrowellengebiet experimentell arbeitenden Naturwissenschaftler von großem Nutzen sein wird. Der Satz und die Ausführung der Abbildungen entsprechen der Tradition des Springer-Verlages.

W. Zeil, Karlsruhe

Physik und Chemie der Grenzflächen. Bd. I: Die Phänomene im Allgemeinen. Von K. L. WOLF. Springer-Verlag, Berlin 1957. Mit 105 Abbildungen. VI, 262 Seiten, Gr.-8°. Ganzleinen DM 36,—

Die Darstellung der allgemeinen Grenzflächenerscheinungen im vorliegenden ersten Teil basiert auf der Berücksichtigung der molekularen Kräfte und der geometrischen Molekularstruktur. Darüber hinaus wird eine sorgfältige Auswertung aller in der Literatur vorliegenden Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenerscheinungen gegeben; ebenso werden die Spreitungs- und Randwinkel-Phänomene und die Fremdstoffeinflüsse eingehend und grundlegend behandelt. Hierbei ist es dem Verfasser gelungen, über das manchmal unvollständige und nur formale Wissen von den Gesetzmäßigkeiten der Grenzflächenerscheinungen in der bisherigen Literatur hinauszukommen und

zu den inneren Zusammenhängen vorzudringen. Dadurch ist eine schöpferische Gesamtdarstellung entstanden. Bemerkenswert ist bei dem Buch auch die begriffliche Klarheit, die bei der Behandlung von Grenzflächenfragen besonders wichtig ist.

Hervorzuheben sind die vielen Hinweise auf die praktischen Anwendungen, ferner die eingehende kritische Behandlung der verschiedenen Meßmethoden für die Oberflächenspannung, sowie ihrer grundsätzlichen Anwendungsgrenzen und Fehlerquellen. Auch für die Grenzflächenspannung flüssig/flüssig und flüssig/fest, sowie für Benetzungswärme und Randwinkel sind die praktischen Meßmethoden in ihren Grundlagen kritisch beleuchtet.

Die Auswahl aus der Literatur ist umfassend und vielseitig. Manche Lücke in der Kenntnis der Grenzflächenerscheinungen wird durch eigene Untersuchungen des Verfassers geschlossen. Ebenso wird auf die großen Lücken hingewiesen, die noch bestehen bleiben, z. B. in bezug auf die Kenntnis der Benetzung fester Körper durch Flüssigkeiten. — Zum Schluß wird ein Ausblick auf den angekündigten 2. Teil gegeben, der sich mit den speziellen Phänomenen beschäftigen wird. Es sollen darin die Fragen der besonderen Grenzflächenformen (Lamellen und Oberflächenfilme), des Stoff- und Energietransportes, der elektrischen und mechanischen Erscheinungen sowie die Grenzflächenprobleme im kolloidalen und dispersen Zustand behandelt werden, ferner ist die Behandlung der Grenzflächenvorgänge im lebenden Organismus und der praktischen Anwendungen beabsichtigt. *D. Wapler, Berlin*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben vom Gmelin-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. 8. Auflage. System No. 42: Zirkonium. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1958. XXX, 448 Seiten mit 57 Abbildungen. Preis DM 266,—

Eine in diesem Band eingeführte Neuerung ist ein zweisprachiges — deutsch-englisches — Inhaltsverzeichnis. Im übrigen werden in der üblichen und bewährten Weise die historischen, technologischen, geochemischen, physikochemischen und chemischen Eigenschaften des Elementes und seiner Verbindungen mit Literaturziel Ende 1949 abgehandelt. Wer Information, z. B. über die Verwendung von Zirkonium als Getter in der Vakuumtechnik oder über das Oxyd als Tiegelmaterial oder als Nernststift sucht, findet sie in gründlicher Zusammenstellung vor. *G.-M. Schwab, München*

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 253—282 (1959)

Untersuchungen über die Primärvorgänge bei der Photosynthese

I. Mitteilung

Von

H. T. Witt und R. Moraw

Mit 13 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 23. 1. 59)

Mit einer geeigneten Blitzlichtmethode[1] konnten bei den Primärvorgängen der Photosynthese durch drei verschiedene Typen von kurzzeitigen Absorptionsänderungen drei Teilreaktionen ausgemessen werden. In der vorliegenden Arbeit werden zunächst zwei von diesen Teilreaktionen in Abhängigkeit von verschiedenen physikalischen und chemischen Parametern eingehender untersucht. Der eine Typ von Absorptionsänderungen beschreibt eine Reaktion am Chlorophyll. Der zweite Typ von Absorptionsänderungen steht mit der Wasserspaltung in Zusammenhang.

Die in vivo ausgemessene Chlorophyllreaktion kann auch außerhalb der Zelle erzeugt werden, indem man spektroskopisch reines Chlorophyll auf einen Eiweißträger kondensiert (siehe Addenda).

§ 1. Übersicht*

Bei der Photosynthese wird die Energie des sichtbaren Lichtes mit großer Ausbeute in freie chemische Energie umgewandelt[2]. In der grünen pflanzlichen Zelle werden mit Hilfe der Lichtenergie aus H_2O und CO_2 energiereiche Kohlenhydrate $|CH_2O|$ gebildet. Bei diesem

* Dieses Kapitel gibt bei weitem keine vollständige Übersicht über den heutigen Stand der Photosyntheseforschung. Eine ausführliche Darstellung über die neueren Ergebnisse und Theorien findet man in dem Standardwerk von E. Rabinowitch und in dem Handbuch der Pflanzenphysiologie, Bd. V (Springer Verlag)[14].

[1] H. T. Witt, R. Moraw und A. Müller, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 193.

[2] O. Warburg und E. Negelein, Z. physik. Chem. **102** (1922) 235. Nach Warburg werden etwa vier Quanten für jedes verbrauchte CO_2-Molekül benötigt. Die Messungen von verschiedenen anderen Autoren ergeben einen Quantenbedarf zwischen 4 bis 8.

Prozeß wird für jedes zur Kohlenhydratsynthese verbrauchte CO_2-Molekül ein gasförmiges O_2-Molekül in Freiheit gesetzt. Der Sauerstoff stammt aus dem Wasser[3]. Auf Grund dieser Ergebnisse kann man den Gesamtprozeß der Photosynthese durch folgende Bruttoreaktion formulieren:

$$2\,H_2O + CO_2 \xrightarrow{Licht} |CH_2O| + H_2O + O_2 \quad \Delta G^\circ = +\,115\,\text{kcal}. \quad (1)$$

$|CH_2O|$ bedeutet das Glied eines Kohlenhydrates. G° = freie Enthalpie unter Standardbedingungen. — Dieser Prozeß setzt sich aus verschiedenen Teilvorgängen zusammen (siehe Abb. 1).

1. Der Primärprozeß

Zunächst wird das Licht unter anderem vom Chlorophyll *a* absorbiert; dabei geht das Chlorophyll *a* in einen unbekannten, energiereichen Zustand über. Mit Hilfe dieses Zustandes wird Wasser (H_2O) gespalten, in ein oxydiertes (O) und reduziertes (H) Produkt. Die Klammern deuten an, daß die Stoffe nicht in freier Form vorliegen, sondern in unbekannten Verbindungen.

Außer Chlorophyll *a* befinden sich in der grünen Pflanze noch andere Farbstoffe (Chlorophyll *b*, Karotinoide usw.). Die von diesen Farbstoffen absorbierte Lichtenergie wird wahrscheinlich durch Energieleitung* ebenfalls dem Chlorophyll *a* zugeführt, so daß letzten Endes die photochemische Reaktion stets von einem Chlorophyll-*a*-Zustand aus eingeleitet wird. Dies wurde aus der Sensibilisation der Chlorophyll-*a*-Fluoreszenz geschlossen[4a–c]. Danach kann man den Primärprozeß durch folgende Bruttoreaktion formulieren:

$$(H_2O) \xrightarrow[(Chlorophyll\ a)]{Licht} (H) + (O)\,. \quad (2)$$

---

* Th. Förster, Z. Naturf. B 2 (1947) 174. – Ann. Physik. 2 (1948) 55.

[3] S. Ruben, M. Randall, M. Kamen und J. L. Hyde, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 817.

[4] a) H. J. Dutton, W. M. Manning und B. M. Duggar, J. physic. Chem. **47** (1943) 308; b) S. C. French und V. K. Young, „Pigment Spectra", „Biological Effects of Radiation", 2. Aufl. Bd. II, McGraw-Hill, N. Y. (1952); c) L. N. M. Duysens, „Transfer of Exitation Energy in Photosynthesis" Thesis Univ. Utrecht 1952; d) P. Latimer, T. T. Bannister und E. Rabinowitch, Science **124** (1956) 585; e) S. S. Brody und E. Rabinowitch, Science **125** (1957) 555; f) H. Kautsky und A. Hirsch, Naturwissenschaften **19** (1931) 964. Biochem. Z. **274** (1934) 423; H. Kautsky und U. Franck, Biochem. Z. **315** (1943) 207; E. C. D. Wassink, und Ramann G. H. Vermeulen, Enzymology **5** (1938) 100;

Dieser Prozeß ist in den sogenannten Chloroplasten der Zelle lokalisiert. Chloroplasten sind Untereinheiten der Pflanzenzelle, in denen neben anderen Stoffen das Chlorophyll in Verbindung mit Lipoproteiden in einer ausgeprägten lamellenartigen Struktur angeordnet ist*. Diese Struktur spielt eine wesentliche Rolle für das Zustandekommen der Reaktion. — Die Reaktion (2) kann auch an isolierten Chloroplasten oder Chloroplastenbruchstücken außerhalb der Zelle ablaufen[5].

Eigenschaften des in vivo vorhandenen Chlorophylls wurden aus der Quantenausbeute[4d], aus der Lebensdauer [4e] und aus dem Intensitätsverlauf der Chlorophyllfluoreszenz[4f] und Chemilumineszenz[4g] ermittelt.

2. Die Sekundärprozesse

a) Reaktionsweg des Sauerstoffs

Aus (O) wird in unbekannten Folgereaktionen gasförmiger Sauerstoff O_2 gebildet. Bekannt ist nur, daß an diesem Prozeß Mn^{++} als Katalysator beteiligt ist[6]. — Durch Begasung mit molekularem Wasserstoff kann man bei Vorhandensein eines zelleigenen Hydrogenase-Systems (O) zu Wasser reduzieren[7] (Reaktion 6, Abb. 1). In diesem Fall wird also bei der Photosynthese kein gasförmiger Sauerstoff frei.

b) Reaktionsweg des Wasserstoffs

(H) wird in Folgereaktionen auf den Kohlenstoffzyklus (s. u.) übertragen und reduziert CO_2 zu Kohlenhydrat $|CH_2O|$. Wie die Wasserstoffübertragung im einzelnen verläuft ist unbekannt. Doch kann man an den von isolierten Chloroplasten gebildeten Wasserstoff (H) künstliche Reaktionen anschließen, die Hinweise liefern über das Reaktionsvermögen von (H):

---

* S. z. B. D. v. Wettstein, Exptl. Cell Research **12** (1957) 427.

J. Franck, C. S. French und T. T. Puck, J. Physical Chemistry **45** (1941) 1268; g) B. L. Strehler und W. Arnold, J. gew. Physiol. **34** (1951) 809. W. E. Arthur und B. C. Strehler, Arch. Biochem. Biophys. **70** (1957) 507; B. E. Brugger und J. Franck, Biochem. Biophys. **75** (1958) 465; W. Arnold und H. Sherwood, Proc. Natl. Acad. Sci. **43** (1957) 105.

[5] R. Hill, Proc. oRy. Soc. [London], Ser. A **127** (1939) 192; R. Hill und R. Scarisbrick, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B **129** (1940) 238.

[6] F. C. Gerretsen, Planta, Soil[2] (1950) 159; A. Pirson, C. Tichy und G. Wilhelmi, Planta **40** (1952) 199; E. Kessler, Planta **49** (1957) 435.

[7] H. Gaffron, Amer. J. Bot. **27** (1940) 273.

α) Belichtet man z. B. isolierte und in destilliertem Wasser aufgeschwemmte Chloroplasten*bruchstücke* in Gegenwart von bestimmten oxydierten Substanzen *ox.* S. (anstelle von CO_2), so beobachtet man folgende Bruttoreaktion (Hill-Reaktion)[5]:

$$H_2O + \text{ox. S.} \rightarrow {}^1/_2\, O_2 + \text{red. S.}$$

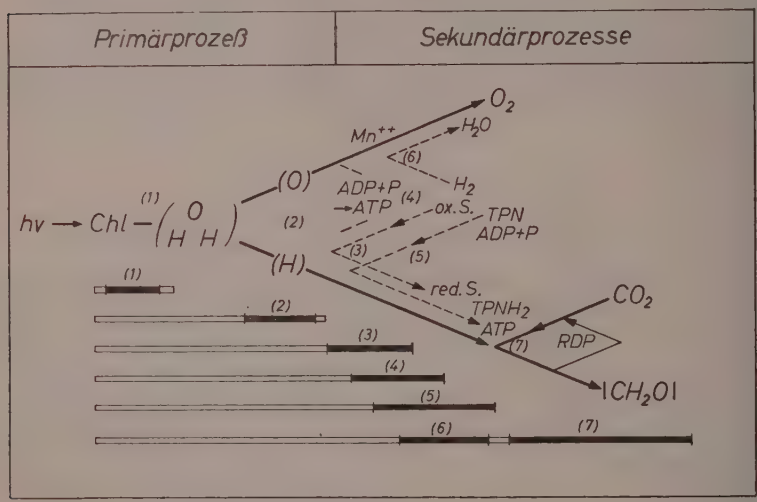


Abb. 1

Reaktion 1 (Chlorophyllreaktion) findet statt an ganzen Zellen und Chloroplastenbruchstücken. Die Reaktion ist gekennzeichnet durch Absorptionsänderungen Typ 1 (s. § 5 bis 8).

Reaktion 2 (mit der Wasserspaltung verknüpft) findet statt an ganzen Zellen und an Chloroplastenbruchstücken. Die Reaktion ist gekennzeichnet durch Absorptionsänderungen Typ 2 (s. § 9 bis 16).

Reaktion 3 (künstliche Redoxreaktion, Hill-Reaktion) verläuft an Chloroplastenbruchstücken bei Zusatz von oxydierten Substanzen (Hill-Reagenzien) (s. § 1). Der zeitliche Verlauf der Reaktion ist gekennzeichnet durch Absorptionsänderungen Typ 3 (s. III. Mitteilung[19b]).

Reaktion 4 (künstliche Phosphorylierungsreaktion) kommt zustande an ganzen Chloroplasten bei Zusatz von *ADP* und *P* (s. § 1).

Reaktion 5 (künstliche Redox- und Phosphorylierungsreaktion) kommt zustande an ganzen Chloroplasten bei Zusatz eines unbekannten Enzyms, *TPN*, *ADP* und *P* (s. § 1).

Reaktion 6 (künstliche [*O*]-Reduktion) ist möglich an hydrogenasehaltigen Zellen bei Zusatz von molekularem Wasserstoff (s. § 1).

Reaktion 7 (Kohlenstoffzyklus) ist die anspruchvollste Reaktion mit dem umfangreichsten Stoffsystem (s. § 1).

Offensichtlich reagiert der aus dem Wasser gebildete Wasserstoff (H) in seinem reduzierten Zustand (H) direkt mit den oxydierten Substanzen und überführt diese in ihre reduzierte Form red. S.:

$$(H) + ox.\,S. \rightarrow (H)_{ox} + red.\,S. \tag{3}$$

(Siehe Reaktion 3, Abb. 1.) Es können bei $pH = 6{,}5$ nur solche Stoffe reduziert werden, die ein Redoxpotential besitzen, das positiver als 0 Volt ist[8]. Demnach besitzt der unter *diesen* Versuchsbedingungen gebildete Wasserstoff ein Redoxpotential $E_{H/Hox}$ von etwa 0 Volt.

β) Belichtet man isolierte und in Wasser aufgeschwemmte *ganze* Chloroplasten in Gegenwart von ADP und P*, so ergibt sich folgende Bruttoreaktion (Phosphorylierungsreaktion)[9]:

$$ADP + P \rightarrow ATP.$$

Es wird angenommen, daß die bei teilweiser Rückreaktion von (H) und (O) freiwerdende Energie dazu verwendet werden kann, die ATP-Bildung zu ermöglichen (s. Reaktion 4, Abb. 1):

$$(H) + (O) + n.\,ADP + n.\,P \rightarrow (H_2O) + n.\,ATP\,. \tag{4}$$

γ) Belichtet man ganze Chloroplasten mit dem Zusatz unbekannter Enzyme in Gegenwart von TPN*, so kann auch TPN (Redoxpotential $-0{,}36$ Volt, $pH = 6{,}5$) reduziert werden zu $TPNH_2$[10]. Mit der TPN-Reduktion kann eine Phosphorylierung von ADP gekoppelt sein[11]:

$$4\,H_2O + 2\,TPN + 2\,ADP + 2\,P \rightarrow 2\,TPNH_2 + 2\,ATP + 2\,H_2O + O_2 \tag{5}$$

(s. Reaktion 5, Abb. 1). Diese Phosphorylierung unterscheidet sich in ihrem Mechanismus von der in Gl. (4) formulierten. Wie dieser Vorgang im einzelnen verläuft ist noch unbekannt. Es ist möglich, daß diese zunächst an isolierten Chloroplasten künstlich erzeugten Reaktionen (4) und (5) auch in der intakten Zelle eine Rolle spielen.

---

* ADP = Adenosindiphosphat, P = Phosphat, ATP = Adenosintriphosphat, TPN = Triphosphopyridinnucleotid.

[8] I. S. C. Wessels, Thesis, Leyden (1954).

[9] D. I. Arnon, F. R. Whatley und M. B. Allen, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 6324.

[10] A. San Pietro und H. M. Lang, Science **124** (1956) 118.

[11] D. I. Arnon, F. R. Whatley und M. B. Allen, Science **127** (1958) 1026.

c) *Reaktionsweg des Kohlenstoffs*

CO_2 wird zunächst an zelleigene Stoffe angelagert. Die daraus resultierende Verbindung wird von den Produkten des Primärprozesses (s. o.) zu Kohlenhydrat reduziert. Der Reaktionsweg des Kohlenstoffs kann durch die Verwendung von radioaktivem Kohlenstoff verfolgt werden (s. Reaktion 7, Abb. 1). Nach Calvin und Mitarbeitern[12] wird CO_2 von Ribulosediphosphat RDP aufgenommen. Ein Folgeprodukt dieser Verbindung (Phosphoglycerinsäure) soll durch ATP und $TPNH_2$ zu Stoffen reduziert werden, die dann zu Kohlenhydraten kondensieren. Aus einem Teil der Kohlenhydrate wird rückläufig RDP gebildet, das somit erneut CO_2 aufnehmen kann. — Die CO_2-Reduktion kann unter geeigneten Versuchsbedingungen auch an isolierten Chloroplasten stattfinden*.

Im Gegensatz zu allen bisher entwickelten Vorstellungen über die Teilvorgänge der Photosynthese leiten Warburg und Krippahl[13] aus ihren Versuchen ab, daß ein Teil des bei der Photosynthese gebildeten Kohlenhydrats wieder verbrannt wird. Die dabei freiwerdende Energie soll dazu dienen, CO_2 direkt ans Chlorophyll anzulagern, und zwar in der Weise, daß diese CO_2-Verbindung bereits mit einem Lichtquant reduziert werden kann.

3. Ergebnisse dieser Arbeit

Neben den oben beschriebenen Teilvorgängen sind noch eine Fülle von physikalischen und chemischen Eigenschaften über die Photosynthese bekannt, z. B. über die Reaktionsdauer des Gesamtprozesses, über die Abhängigkeit der Teilreaktionen von Temperatur, Lichtintensität, Vorbelichtung und chemischen Zusätzen usw. (siehe Standardwerk von E. Rabinowitch und Handbuch der Pflanzenphysiologie[14]). Soweit diese Ergebnisse mit den folgenden Untersuchungen in Zusammenhang stehen, werden diese an geeigneter Stelle beschrieben.

---

* W. Vishniac und S. Ochoa, Nature **167** (1951) 768; L. J. Tolmach, Nature **167** (1951) 946; D. I. Arnon, Nature **167** (1951) 1008; J. B. Thomas, A. J. M. Haans und A. A. J. v. d. Leun, Bioch. Bioph. Acta **25** (1957) 453.

[12] M. Calvin, Angew. Chem. Ausg. A **68** (1956) 253.

[13] O. Warburg und G. Krippahl, Z. Naturforsch. **11**b (1956) 52, 179.

[14] E. Rabinowitch, Photosynthesis and Related Processes I u. II N. Y. Interscience Publishers 1945, 1951 und 1956. — Handbuch d. Pflanzenphysiologie Bd V, Springer Verlag (im Erscheinen).

Im wesentlichen beziehen sich unsere bisherigen Kenntnisse über die Photosynthese auf die Vorgänge in den Sekundärprozessen. Eine Methode zur Untersuchung des Primärprozesses besteht in der Analyse der im ersten Abschnitt erwähnten Fluoreszenz- und Chemilumineszenzerscheinungen. — In letzter Zeit konnte jedoch mit Hilfe einer geeigneten optischen Blitzlichtmethode[1] eine Reihe weiterer Ergebnisse über die Primärvorgänge ermittelt werden. Mit dieser Methode wurden durch Messung kurzzeitiger Absorptionsänderungen drei Teilreaktionen im Primärprozeß aufgefunden[17–20].

Die erste dieser Reaktionen ist einer Reaktion am Chlorophyll zuzuordnen[18] (s. Reaktion 1, Abb. 1). Die zweite Reaktion steht in Zusammenhang mit den Vorgängen bei der Wasserspaltung[17] (s. Reaktion 2, Abb. 1). Die dritte Reaktion beschreibt den Verlauf einer am Ende des Primärprozesses stattfindenden Redoxreaktion[19] (HILL-Reaktion) (s. Reaktion 3, Abb. 1).

In vorläufigen Mitteilungen[17,18,19] ist über diese im Primärprozeß stattfindenden Teilreaktionen schon berichtet worden. Inzwischen wurden die Untersuchungen erweitert und quantitative Messungen ausgeführt. Die Ergebnisse werden nun in drei Mitteilungen ausführlich beschrieben.

Untersuchungen der Photosynthese mit Hilfe von Blitzlicht wurden — ausgehend von den WARBURGschen Versuchen[15] bei intermittierender Belichtung — schon vor 20 Jahren in den grundlegenden

---

[15] O. WARBURG, Biochem. Z. **100** (1919) 230.

[16] R. EMERSON und W. ARNOLD, J. gen. Physiol. **15** (1932) 391; **16** (1932) 191.

[17] a) H. T. WITT, Naturwissenschaften **3** (1955) 72; b) Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 119; c) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 981; d) H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 1148; e) H. T. WITT, Research in Photosynthesis, Intsc. Publ. New York (1957); f) H. T. WITT und R. MORAW, Z. physik. Chem. Neue Folge **12** (1957) 393; g) H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957) 113; h) H. T. WITT und R. MORAW, Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957) 119; i) II. Mitteilung, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 283.

[18] a) H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **14** (1958) 127; b) Z. Naturforsch. **13b** (1958) 822.

[19] a) H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 1148; b) H. T. WITT und A. MÜLLER, III. Mitteilung. Z. physik. Chem. Neue Folge, im Druck, nächstes Heft.

[20] H. T. WITT, „Handbuch der Pflanzenphysiologie" V, 2, Springer-Verlag (im Erscheinen).

Arbeiten von Emerson und Arnold[16] ausgeführt, und zwar durch Anregung der Photosynthese mit periodischem Blitzlicht. Aus der Abhängigkeit der manometrisch gemessenen O_2-Ausbeute von der Blitzlichtfrequenz kann man nämlich auf den Verlauf von Teilvorgängen und auf eine Reihe weiterer wichtiger Eigenschaften der Photosynthese schließen. Die Ergebnisse dieser manometrischen Blitzlichtmethode werden zum Vergleich in den folgenden Paragraphen im einzelnen angegeben.

§ 2. Absorptionsänderungen bei der Photosynthese — Übersicht

Absorptionsänderungen bei Dauerbelichtung pflanzlicher Zellen sind zuerst von Duysens[4c] mit einer statischen Methode an *Purpurbakterien* beobachtet worden. — An *Grünzellen* sind drei verschiedene Typen von Absorptionsänderungen ermittelt worden (Typ 1, Typ 2, Typ 2′ und Typ 3). Die Typen unterscheiden sich voneinander durch ihre Lebensdauer und durch die Lage ihrer maximalen Absorptionsänderungen.

Typ 1 Mit der Blitzlichtmethode wurden sehr schnelle Absorptionsänderungen von $< 10^{-4}$ sec Dauer mit einem Maximum bei 430 und 520 mμ aufgefunden[18] (Typ 1, Abb. 2). Diese Absorptionsänderungen sind mit einer Reaktion am Chlorophyll verbunden (Reaktion 1, Abb. 1). —

Typ 2 Lundegardh[21] hat eine sehr kleine Absorptionsänderung bei 555 mμ beobachtet, die einer Reaktion am Cytochrom-*f* zugeordnet wird. —

Duysens[22] hat mit einer statischen Methode bei Dauerbelichtung Absorptionsänderungen mit einem Maximum bei 420, 478 und 515 mμ gemessen*. — Witt, Moraw und Müller[17] haben mit der Blitzlichtmethode 10^{-2} sec dauernde Absorptionsänderungen mit einem Maximum bei 420, 475 und 515 mμ beobachtet (Typ 2, Abb. 2). Aus der Abhängigkeit von verschiedenen Parametern wurde geschlossen, daß diese Absorptionsänderungen mit der Wasserspaltung in Zusammenhang stehen[17a–i] (Reaktion 2, Abb. 1). — Weitere meist statische Absorptionsmessungen im

* Nach Duysens ist die Absorptionsänderung bei 420 mμ einer Redoxreaktion an einem Cytochrom zuzuordnen.

[21] H. Lundegardh, Physiol. Plantarum **7** (1954) 375.

[22] L. N. M. Duysens, Science **120** (1954) 353; **121** (1955) 210, Nature **173** (1954) 692

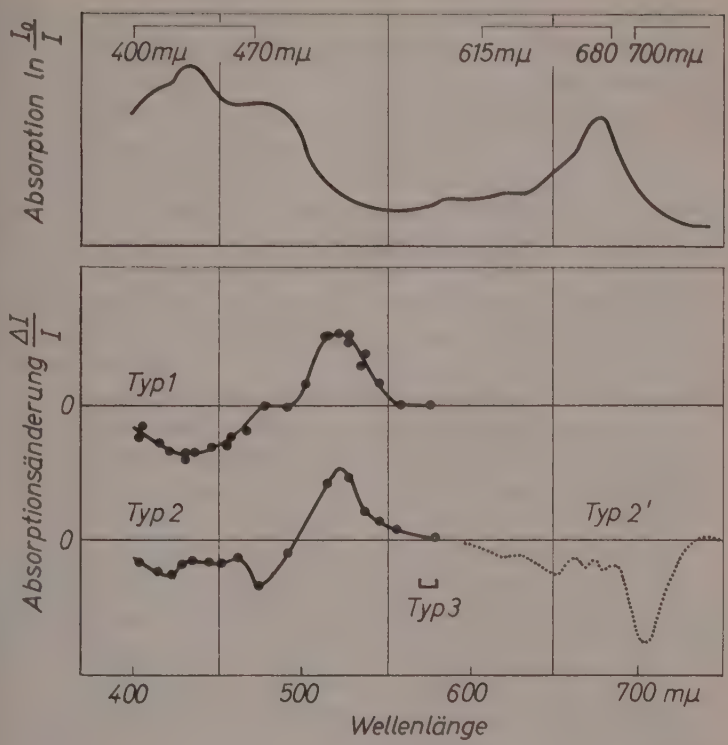


Abb. 2

Oberes Bild: Absorption von Chloroplastenbruchstücken (Spinat) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Über dem Spektrum sind die Wellenlängenbereiche angegeben, mit der die Photosynthese angeregt wurde (s. § 12).

Unteres Bild: Absorptionsänderung an Chloroplastenbruchstücken (Spinat) in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei 20° C.

Typ 1: Absorptionsänderung während der Blitzlichteinstrahlung (10^{-4} sec), Lebensdauer $\leqq 10^{-4}$ sec.

Typ 2: Absorptionsänderung während der Blitzlichteinstrahlung (10^{-4} sec) Lebensdauer $\sim 10^{-2}$ sec.

Typ 3: Bereich der bei Blitzlichteinstrahlung gemessenen Absorptionsänderungen an HILL-Reagenzien (s. III. Mitteilung[19b]).

Typ 2': (nach KOK[27]) Absorptionsänderung $0{,}4 \cdot 10^{-2}$ sec nach Belichtung (intermittierend), Lebensdauer $\sim 10^{-2}$ sec.

Bereich von 420, 475 und 515 mμ sind von Coleman[23], Strehler[24], Spruit[25], Bell[26], Kok[27] und Chance[28] ausgeführt worden.

Typ 2′ Im roten Spektralbereich sind ebenfalls Absorptionsänderungen aufgefunden worden. Die Lage dieser statisch ausgemessenen Absorptionsänderungen ist noch nicht genau bekannt. Coleman[23] berichtet an Chlorella über maximale Absorptionsänderungen bei 680 mμ, Strehler[24] über solche bei 648 mμ, Kok[27] über maximale Absorptionsänderungen bei 650 mμ und 705 mμ (Typ 2′, Abb. 2). Kok[27] hat die Dauer dieser Absorptionsänderungen zu $\sim 10^{-2}$ sec bestimmt, indem bei intermittierender Belichtung die mittlere optische Durchlässigkeit zu verschiedenen Zeiten nach der Belichtungsperiode gemessen wurde. Es ist möglich, daß die Absorptionsänderungen Typ 2′ teilweise in Zusammenhang stehen mit dem Typ 2. — Die Absorptionsänderungen Typ 2′ sind noch nicht eingehender untersucht worden.

Typ 3 Weiterhin sind mit der Blitzlichtmethode Absorptionsänderungen an Hill-Reagenzien bei 570 mμ gemessen worden[19] (Typ 3, Abb. 2). Diese Absorptionsänderungen beschreiben den zeitlichen Verlauf der mit dem Primärprozeß verbundenen Redoxreaktion (Hill-Reaktion) (Reaktion 3, Abb. 1).

Im folgenden wird über die mit der Blitzlichtmethode aufgefundenen Absorptionsänderungen vom Typ 1, 2 und 3 ausführlich berichtet.

§ 3. Experimentelles

a) Zur Messung

Das in Wasser aufgeschwemmte pflanzliche Zellsystem (einzellige Algen oder isolierte Chloroplasten) befindet sich in einer Küvette, die mit monochromatischem Meßlicht durchleuchtet wird. Durch die Einstrahlung von Blitzlicht wird das System zu photochemischen Reak-

[23] J. Coleman, A. S. Holt und E. Rabinowitch, Science **123** (1956) 795.

[24] B. L. Strehler und V. M. Lynch, Science **123** (1956) 462; Arch. Biochem. Biophysics **70** (1957) 527.

[25] C. J. P. Spruit, Recueil Trav. chim. Pays-Bas T **75** (1956) 1095.

[26] L. N. Bell, Mitt. Akad. Wiss. UdSSR **113** (1957) 695.

[27] B. Kok, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **22** (1956) 399; Nature [London] **179** (1957) 583; Acta bot. neerl. **6** (1957) 316.

[28] B. Chance und B. L. Strehler, Plant Physiology **32** (1957) 536; B. Chance und L. Smith, Nature **175** (1955) 803.

tionen angeregt. Die durch Stoffumwandlung auftretenden Absorptionsänderungen erzeugen Änderungen in der Meßlichtintensität, die in Abhängigkeit von der Zeit über Sekundärelektronenvervielfacher und Verstärker auf dem Bildschirm eines Kathodenstrahloszillographen registriert werden.

Bei Messungen an Pflanzenzellen treten jedoch Schwierigkeiten durch die Streuung des Meßlichtes auf. Außerdem beträgt die Größenordnung der Absorptionsänderungen während der Photosynthese nur 0,1 %. Ferner erstreckt sich der zeitliche Verlauf der Absorptionsänderung von $\leqq 10^{-5}$ sec bis zu mehreren Minuten. Um unter diesen Bedingungen Absorptionsänderungen messen zu können, wurde eine sehr empfindliche Meßanordnung entwickelt, die an anderer Stelle[1] genauer beschrieben wurde. Bei einer Anstiegszeit $t = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ sec (Bandbreite 0 bis 10^4 Hz) und einer Linienbreite des Meßlichtes von $\Delta\lambda \approx 10$ mμ beträgt die untere Grenze zur Messung von Absorptionsänderungen:

$$\alpha' - \alpha = \ln L/L' \approx 1{,}6 \cdot 10^{-4}.$$

L = Meßlichtintensität vor der Reaktion,
L' = Meßlichtintensität während der Reaktion.

Mit abnehmender Bandbreite nimmt das Auflösungsvermögen der Meßanordnung zu[1]. Die Messungen wurden jeweils mit einer solchen Bandbreite ausgeführt, daß die verschiedenen Absorptionsänderungen unverzerrt registriert werden konnten.

Bei kleinen Absorptionsänderungen $\alpha' - \alpha < 10^{-2}$ gilt mit einem Fehler $< 10^{-4}$: $\alpha' - \alpha = \ln L/L' \approx \frac{L - L'}{L}$. L ist proportional dem gemessenen Photostrom I, also $\alpha' - \alpha \approx \frac{I - I'}{I} = \Delta I/I$. Da die Absorptionsänderungen bei der Photosynthese von der Größenordnung 10^{-3} sind, wird im folgenden als Absorptionsänderung die gemessene Größe $\Delta I/I$ angegeben. Positive Werte von $\Delta I/I$ bedeuten eine Absorptionszunahme, negative Werte von $\Delta I/I$ eine Absorptionsabnahme. Die Absorptionsänderungen $\Delta I/I$ sind den Konzentrationsänderungen der mit ihnen verbundenen Stoffe proportional. — Die Absorptionsmessungen wurden im Bereich zwischen 400 und 580 mμ ausgeführt.

Der Verlauf der Absorptionsänderung in Abhängigkeit von verschiedenen Versuchsbedingungen wurde aus etwa 7500 Einzelaufnahmen ermittelt. In den folgenden Ergebnissen wird jeweils ein charakteristisches Beispiel von einer größeren Versuchsreihe angegeben. Unter gleichen Versuchsbedingungen ergeben sich bei den angegebenen Absolutwerten der Meßdaten Abweichungen bis zum Faktor 2.

b) Versuchsobjekte

Als Untersuchungsobjekt wurden einzellige Algen (Chlorella vulgaris) oder Chloroplasten (aus Spinat) verwendet, die zur Messung in Phosphatpuffer ($pH = 6{,}5$) aufgeschwemmt wurden.

Die Zelldichte in der Meßküvette wurde jeweils so eingestellt, daß die mittlere Chlorophyllkonzentration (Chlorophyll $a + b$) der Suspension $\sim 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ M/l betrug, d. h. $\sim 1{,}6 \cdot 10^{-8}$ M/cm^2 bei einer Küvettendicke von 1 mm. Bei diesem Chlorophyllgehalt befinden sich im Mittel etwa 5 Zellschichten im Strahlengang des Meßlichtes.

Die Lösung wurde mit Luft gesättigt; es erwies sich als überflüssig, die Lösung während der kurzen Messung zu begasen. Die Abhängigkeit der Absorptionsänderung von der Begasung mit Stickstoff, Sauerstoff oder CO_2 wird in der II. Mitteilung[17i] beschrieben.

α) Algen

Die Algen (Chlorella vulgaris, Stamm A. Pirson, Marburg) wurden bei 20° C mit Luft + 2% CO_2 begast und in folgender Nährlösung gezüchtet:

KNO_3	$8 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter,	$MgSO_4$	$1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter
$NaNO_3$	$8 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter,	$MnCl_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter
$Ca(NO_3)_2$	$1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter,	$ZnSO_4$	$6{,}2 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter
NaH_2PO_4	$3 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter,	$FeCl_3$	Einen Tropfen einer 0,25 molaren Lösung pro Liter.
Na_2HPO_4	$1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter		

Die Algendichte wurde ständig kontrolliert und auf etwa 50% der Sättigungsdichte gehalten.

β) Chloroplasten

Chloroplasten und Chloroplastenbruchstücke wurden aus Spinatblättern gewonnen.

Präparation: 100 g Blätter werden in 100 cm³ Phosphatpuffer, $pH = 6{,}5$, bei 0° C mit Sand gemörsert oder mit rotierenden Messern („Turrax") zerkleinert. Die Flüssigkeit wird durch ein Tuch oder Nylonfilter abfiltriert. Mit der Flüssigkeit werden dann auf einer Kühlzentrifuge bei 0° C folgende Arbeitsgänge durchgeführt:

a) 1 Minute bei 200 g (g = Erdbeschleunigung); Sediment (Zellbruchstücke) verworfen.

b) Überstand 7 Minuten bei 1000 g; aus Sediment (α) werden Chloroplasten und aus dem Überstand (β) Chloroplastenbruchstücke isoliert.

c) Sediment α wird zweimal bei 1000 g 7 Minuten lang mit 100 cm³ Phosphatpuffer gewaschen und zuletzt als *Chloroplasten* in Phosphatpuffer suspendiert.

d) Überstand β 3 Minuten bei 5000 g; Sediment (Chloroplastenreste) verworfen.

e) Überstand β′ 10 Minuten bei 20000 g, Überstand verworfen.

f) Das Sediment wird zweimal 10 Minuten bei 20000 g in Phosphatpuffer gewaschen und zuletzt als *Chloroplastenbruchstücke* in Phosphatpuffer suspendiert.

γ) Chlorophyllbestimmung

Die Algen wurden mit Methanol extrahiert, die Chloroplasten mit Aceton. Zur Bestimmung der Chlorophyllkonzentration ($a + b$) wurden die dekadischen spezifischen Extinktionskoeffizienten von McKinney* benutzt.

c) Anregung der Photosynthese

Die Belichtung des Zellsystems erfolgte nur mit photosynthetisch wirksamem Licht. Deshalb wurde langwelligeres Licht als 680 mμ mit einem Spezialinterferenzkantenfilter und mit Wasser- und Glasfiltern sorgfältig von den Algen abgeschirmt. Im allgemeinen wurde die Photosynthese mit rotem Blitzlicht im Wellenlängenbereich von 615 bis 680 mμ angeregt.

Unter den angegebenen Versuchsbedingungen werden dabei etwa 70% des eingestrahlten Lichtes von der Zellsuspension absorbiert.

Die Bestrahlungsstärke wurde, wenn nicht anders vermerkt, stets so groß gewählt, daß eine Sättigung der Absorptionsänderung zustande kam.

Die Blitzdauer betrug 10^{-4} sec und 10^{-5} sec.

§ 4. Trennung der verschiedenen Typen von Absorptionsänderungen

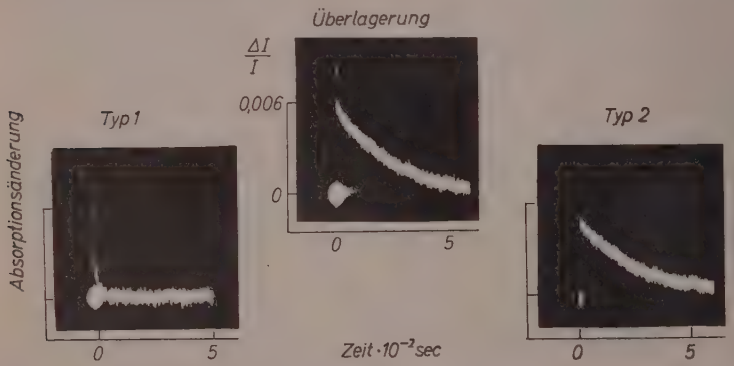
Bei Anregung der Photosynthese mit Blitzlicht beobachtet man praktisch bei allen Wellenlängen im Bereich zwischen 400 und 580 mμ Absorptionsänderungen. Bei hohen Bestrahlungsstärken des Blitzlichtes (Größenordnung 10^6 erg/cm^2 sec) zeigt sich z. B. bei 515 mμ ein zeitlicher Verlauf der Absorptionsänderung, so wie er in Abb. 3 dargestellt ist: *Während* der Blitzlichteinstrahlung (Dauer $\sim 10^{-4}$ sec) erfolgt eine rasche Absorptionszunahme; *nach* Beendigung der Blitzlichteinstrahlung klingen die Absorptionsänderungen wieder ab. Aus Abb. 3 folgt, daß es sich bei den Absorptionsänderungen offenbar um die Überlagerung von zwei verschiedenen Typen von Absorptionsänderungen handelt. Die Absorptionsänderungen vom Typ 1 klingen in $\leq 10^{-4}$ sec wieder ab, die Absorptionsänderungen vom Typ 2 in etwa 10^{-2} sec.

Die Absorptionsänderungen vom Typ 1 und 2 unterscheiden sich in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und von der Bestrahlungsstärke des Blitzlichtes. — Die Absorptionsänderungen Typ 2 finden über 50° C nicht mehr statt. Oberhalb von 50° C kann man also den kurzzeitigen Typ 1 ohne die Überlagerungen mit dem Typ 2 für sich getrennt ausmessen. — Mit abnehmender Bestrahlungsstärke ($< 10^6$ erg/cm^2 sec) nimmt Typ 1 stärker ab als Typ 2. Deshalb kann

* C. McKinney, J. biol. Chemistry **140** (1941) 315.

man im Bereich $< 10^6$ erg/cm² sec den Typ 2 — insbesondere dessen Abklingdauer — ohne Störungen durch den Typ 1 für sich ausmessen.

Die an Hill-Reagenzien gemessenen Absorptionsänderungen Typ 3 kann man ohne Störung durch Typ 1 und Typ 2 in einem schmalen Bereich bei 570 mμ beobachten. Bei 570 mμ treten nämlich Typ 1 und Typ 2 praktisch nicht auf (s. Abb. 2). Der Typ 3 wird in der III. Mitteilung[19b] beschrieben.



Temperatur 50 °C Bestrahlungsstärke $\sim 2 \cdot 10^6$ erg/cm² · sec | Temperatur 20 °C Bestrahlungsstärke $\sim 2 \cdot 10^6$ erg/cm² · sec | Temperatur 20 °C Bestrahlungsstärke $\sim 2 \cdot 10^5$ erg/cm² · sec

Abb. 3. Absorptionsänderungen Typ 1 und Typ 2 an Chlorella bei 515 mμ in Abhängigkeit von der Zeit. Die Chlorella wurden zur Zeit $t = 0$ mit Blitzlicht bestrahlt, Wellenlängenbereich 615 mμ bis 680 mμ, Blitzdauer $\sim 10^{-4}$ sec, Blitzlichtfrequenz 10^{-1} Hz

A. Absorptionsänderungen vom Typ 1

§ 5. Abhängigkeit von der Wellenlänge

Die Absorptionsänderungen Typ 1 sind gekennzeichnet durch eine negative Absorptionsänderung im Bereich zwischen 400 mμ und 470 mμ mit einem Maximum bei ~430 mμ und durch eine positive Absorptionsänderung zwischen 500 mμ und 580 mμ mit einem Maximum bei 520 mμ. Die Wellenlängenabhängigkeit ist in Abb. 2 dargestellt.

§ 6. Temperaturabhängigkeit

Die Absorptionsänderungen Typ 1 finden statt im Temperaturbereich zwischen 0° und 70 °C. An ganzen Zellen wurden oberhalb von 70 °C keine Absorptionsänderungen mehr beobachtet*.

* s. S. 268.

Unterhalb von 0 °C wurden im eingefrorenen Zustand noch keine Messungen ausgeführt. Kühlt man jedoch die Zellen auf —180 °C ab, so kann man die Absorptionsänderungen nach anschließendem Auftauen der Suspension weiterhin beobachten.

Der Existenzbereich der an den Absorptionsänderungen beteiligten Stoffe erstreckt sich also in ganzen Zellen von $< -180°$ bis $+70°$ C.

§ 7. Zeitlicher Verlauf

Der zeitliche Verlauf der Absorptionsänderungen bei 430 mμ und 520 mμ ist in Abb. 4 wiedergegeben. Während der Blitzlichteinstrahlung nimmt die Absorption bei 430 mμ sehr schnell ab und bei 520 mμ sehr schnell zu. Die Anstiegszeiten betragen etwa $\leq 10^{-5}$ sec.

Unmittelbar mit Beendigung der Blitzlichteinstrahlung klingen die Absorptionsänderungen bei beiden Wellenlängen in $\leq 10^{-4}$ sec wieder ab.

Zur quantitativen Angabe des zeitlichen Verlaufs bedarf es der Anregung mit intensiven und sehr kurzen Blitzen (Dauer: 10^{-6} sec). Darüber und über die Abhängigkeit dieser Absorptionsänderungen von verschiedenen Parametern sind ausführliche Untersuchungen im Gange.

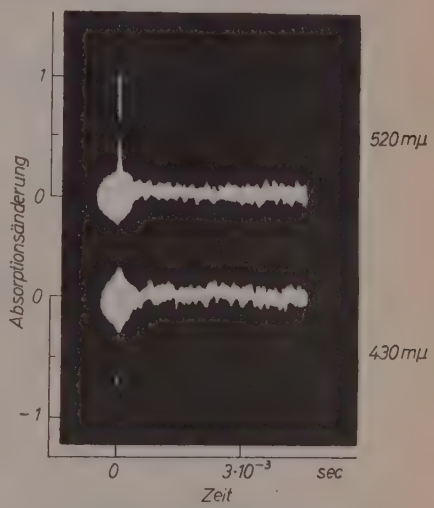


Abb. 4. Absorptionsänderungen Typ 1 an Chloroplastenbruchstücken bei 520 mμ und 430 mμ in Abhängigkeit von der Zeit. Die Chloroplastenbruchstücke wurden zur Zeit $t = 0$ mit Blitzlicht bestrahlt. Blitzlichtdauer 10^{-4} sec. Temperatur 20 °C. Keine Sättigungsbestrahlungsstärke.

§ 8. Zuordnung*

a) Es ist möglich, daß die Absorptionsänderungen Typ 1 mit einer Reaktion am Chlorophyll in Zusammenhang stehen; denn das Maximum der negativen Absorptionsänderungen ($\sim$ 430 mμ) fällt zusammen mit dem Maximum der Chlorophyll-a-Bande in pflanzlichen Zellen ($\sim$ 430 mμ).

* Siehe auch Addenda.

b) Für eine Reihe von Umwandlungen von reinem Chlorophyll in verschiedene Derivate (Triplettzustand[29], reduziertes Chlorophyll[30], ionisiertes Radikal[31] usw.) ist es ferner typisch, daß mit den Chlorophyll-Umwandlungen in vitro eine Absorptionszunahme im grünen Spektralbereich beobachtet wird. Diese Absorptionszunahmen finden also in einem Bereich statt, in dem an der pflanzlichen Zelle ebenfalls positive Absorptionsänderungen gemessen werden.

c) Aus Versuchen an ganzen Zellen und Chloroplasten geht hervor, daß die Chlorophyllstruktur in der Zelle nach Abkühlung auf $-180\,^{\circ}$C und anschließendem Auftauen erhalten bleibt[32]. Andererseits wird bei Temperaturen über $+70\,^{\circ}$C das Chlorophyll in der pflanzlichen Zelle verändert; denn über $+70\,^{\circ}$C verschwindet die Chlorophyllfluoreszenz momentan, und über $70\,^{\circ}$C verschiebt sich auch das Maximum der roten Chlorophyllbande zu kürzeren Wellenlängen[33]. Der Existenzbereich des Chlorophylls in der pflanzlichen Zelle erstreckt sich also ebenfalls von $< -180\,^{\circ}$ bis $+70\,^{\circ}$C*. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß die Absorptionsänderungen Typ 1 mit einer Reaktion am Chlorophyll in Zusammenhang stehen.

Nach dieser Zuordnung muß man erwarten, daß auch in den bisher noch nicht ausgemessenen roten Absorptionsbanden des Chlorophylls (680 mμ) negative, kurzzeitige Absorptionsänderungen von $< 10^{-4}$ sec Dauer auftreten, so wie dies in der blauen Bande bei 430 mμ beobachtet wurde. Entsprechende Messungen sind in Vorbereitung.

B. Absorptionsänderungen Typ 2

§ 9. Abhängigkeit von der Wellenlänge

Während der Anregung der Photosynthese mit Blitzlicht (Bestrahlungsstärke $< 10^6$ erg/cm^2 sec) beobachtet man zunächst eine negative Absorptionsänderung im Bereich zwischen 400 und 490 mμ

---

* Inzwischen wurde festgestellt, daß die obere Temperaturgrenze (70°C) stark vom Zustand der Zellen abhängig ist.

[29] R. Livingston, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 2179.

[30] A. A. Krasnovsky, (Doklady) A. N. SSSR, **60** (1948) 421.

[31] B. Dunicz, T. Thomas, M. Van Pee und R. Livingston, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 3388; A. Weller, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 5819; S. Freed und K. M. Sancier, Science **117** (1953) 655.

[32] O. Warburg, Biochem. Z. **100** (1919) 234; I. V. Vereshchinsky, Biochimiya **16** (1951) 350.

[33] K. A. Noack, Biochem. Z. **183** (1927) 135; A. Seybold und K. Egle, Bot. Arch. **41** (1940) 578.

mit einem Maximum bei 420 und 475 mμ. Eine positive Absorptionsänderung findet statt zwischen 490 und 550 mμ mit einem Maximum bei 515 mμ. Die Wellenlängenabhängigkeit ist in Abb. 2 dargestellt.

§ 10. Zuordnung*

Blockiert man einzelne Teilreaktionen der Photosynthese (s. Abb. 1), so kann man dadurch die Absorptionsänderungen Typ 2 innerhalb des Gesamtprozesses genauer lokalisieren.

a) Teilreaktionen auf dem Reaktionsweg des Kohlenstoffes können blockiert werden durch CO_2-Entzug oder durch Zusatz von Hemmstoffen, wie HCN oder Chinon.

b) Teilreaktionen auf dem Reaktionsweg des Sauerstoffes, die das oxydierte Produkt (O) in gasförmigen Sauerstoff O_2 umwandeln, $(O) \rightarrow {}^1/_2\, O_2$, können spezifisch unterbunden werden, indem man dem Zellsystem Mangan entzieht[6].

c) Teilreaktionen auf dem Reaktionsweg des Wasserstoffes (H) werden gehemmt bei der Isolation und Überführung von Chloroplastenbruchstücken in destilliertes Wasser.

d) Die Phosphorylierungsreaktionen können vergiftet werden durch Zusatz von Methylenblau[34].

Verhindert man auf diese Weise den Ablauf der genannten Teilreaktionen, so beobachtet man die Absorptionsänderungen Typ 2 an Zellen und Chloroplasten weiterhin bei allen drei Wellenlängen (420, 475 und 515 mμ). Daraus folgt, daß die den Typ 2 zugrunde liegenden Reaktionen mit der Wasserspaltung $(H_2O) \rightarrow (H) + (O)$ verbunden sein müssen.

Eine genauere Lokalisation von Typ 2 innerhalb der Vorgänge bei der Wasserspaltung wird sich aus späteren, an isolierten Chloroplasten gewonnenen Resultaten ergeben (siehe III. Mitteilung[19b]).

Die Absorptionsänderungen Typ 2 treten nur in Zusammenhang mit bestimmten Pigmentsystemen auf. Sie sind bisher an allen untersuchten Grünzellen (Chlorophyll $a + b$ und Karotinoide enthaltend) beobachtet worden. An nichtgrünen Zellsystemen mit anderen Pigmenten tritt der Typ 2 nicht auf[35].

So beobachtet Duysens bei statischen Absorptionsmessungen z. B. an Rotalgen praktisch keine Absorptionsänderungen bei 475 und 515 mμ[35]; an Rotalgen aufgefundene Absorptionsänderungen zwischen 400 bis 450 mμ hängen

* Siehe auch Addenda.

[34] D. I. Arnon, Science [Washington] **122** (1955) 9.

[35] L. N. M. Duysens, Nature [London] **173** (1954) 692.

mit den an Grünzellen bei 420 mμ beobachteten nicht zusammen: eine negative Absorptionsänderung bei 420 mμ wird nämlich von einer positiven bei 410 mμ begleitet; letztere wird an Grünzellen aber nicht beobachtet.

Offenbar übernehmen in den nichtgrünen Zellsystemen andere Stoffe diejenige Funktion, die in Grünzellen mit dem Typ 2 verbunden sind.

Chance und Sager[36] haben eine Mutante der Grünzellen untersucht, die nur 10% vom Chlorophyllgehalt der Normalzelle und praktisch kein Karotinoid enthält. An dieser Mutante wurde der an Normalzellen gemessene Typ 2 nicht beobachtet. Setzt man voraus, daß der Reaktionsweg der Photosynthese in der Mutante derselbe ist wie in der Normalzelle — und das ist fraglich —, so würde danach der Typ 2 in der Normalzelle nicht an der Photosynthese beteiligt sein.

Die Blockierungsversuche (siehe § 10) und der weiter unten beschriebene enge Zusammenhang zwischen Absorptionsänderungen Typ 2 und Sauerstoffbildung weisen jedoch darauf hin, daß der Typ 2 mit den Primärvorgängen unmittelbar gekoppelt ist.

In den nächsten Paragraphen werden die Absorptionsänderungen Typ 2 bei verschiedenen Versuchsbedingungen beschrieben. Dabei zeigt es sich, daß der Typ 2 in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern denselben charakteristischen Verlauf zeigt wie die O_2-Bildung. Auf diese Zusammenhänge wird in den folgenden Paragraphen besonders hingewiesen.

§ 11. Zeitlicher Verlauf

a) *Während* der Blitzlichteinstrahlung nimmt die Absorption bei 515 mμ sehr schnell zu, gleichzeitig nimmt die Absorption bei 420 und 475 mμ sehr schnell ab (siehe Abb. 5). Diese Absorptionsänderungen erfolgen in Zeiten, die kürzer sind als 10^{-4} sec. Die Anstiegszeit entspricht ungefähr der Abklingdauer der Absorptionsänderungen vom Typ 1 (siehe § 8). Vielleicht stehen beide Reaktionen miteinander in Zusammenhang.

b) *Nach* Beendigung der Blitzlichteinstrahlung klingen die Absorptionsänderungen bei allen drei Wellenlängen mit einer Halbwertszeit von $\sim 10^{-2}$ sec (bei 20 °C) wieder ab (siehe Abb. 5).

Die Größe der mittleren Absorptionsänderungen $\Delta I/I$ ist in Tab. 1 aufgeführt (mittlere Chlorophyllkonzentration $\sim 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ M/l, Schichtdicke 1 mm; Sättigungsbestrahlungsstärke). Die Absorptionsänderungen sind also relativ klein.

Tabelle 1

λ	420	475	515 mμ
Δ I/I	−0,7	−1,5	$+3 \cdot 10^{-3}$

[36] B. Chance und R. Sager, Plant Physiol. **32** (1957) 548.

Vergleich: Aus manometrischen Sauerstoffmessungen ist bekannt, daß die bei Sättigungsintensitäten pro Blitz gebildete Sauerstoffmenge M_{O_2}(Mol) proportional der vorhandenen Chlorophyllmenge M_{Chl} ist und $M_{O_2} \approx \frac{1}{3}\, 10^{-3} \cdot M_{Chl}$ beträgt[37]. Dieser Befund wurde in der Weise gedeutet, daß an der Wasserspaltung ein unbekannter limitierender Stoff beteiligt ist, dessen mittlere Konzentration $\sim$ 0,1% der mittleren Chlorophyllkonzentration beträgt. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Befund, daß die mit der Wasserspaltung verknüpften Absorptionsänderungen von Typ 2 relativ klein sind (siehe Tab. 1).

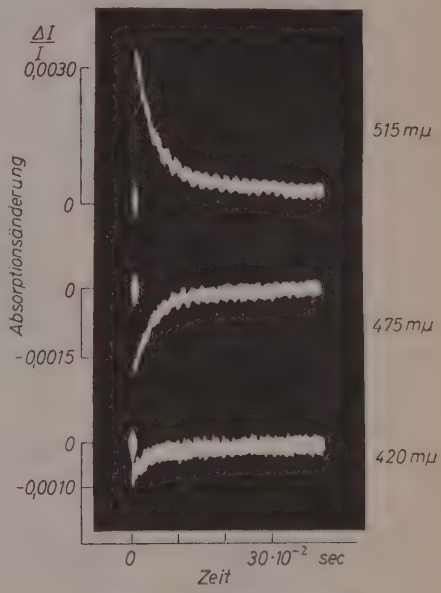


Abb. 5. Absorptionsänderungen Typ 2 an Chlorella bei 515 mμ, 475 mμ und 420 mμ in Abhängigkeit von der Zeit. Zur Zeit $t = 0$ wurden die Chlorella mit Blitzlicht bestrahlt. Blitzlichtdauer 10^{-4} sec. Dunkelzeit zwischen den Blitzen 4 Sekunden, Temperatur 25° C

§ 12. Abhängigkeit von dem Wellenlängenbereich des Blitzlichtes

Die Absorptionsänderungen wurden in Abhängigkeit von drei Wellenlängenbereichen des Blitzlichtes gemessen. Die Wellenlängenbereiche sind in Abb. 2 über dem Absorptionsspektrum der Chloroplastensuspension angegeben. Bei Anregung mit blauem Blitzlicht (400 bis 470 mμ) sind bei 515 mμ dieselben Absorptionsänderungen zu beobachten wie bei Anregung mit rotem Blitzlicht (615 bis 680 mμ). — Bei Anregung mit ultrarotem Licht (700 mμ), also in einem Wellenlängenbereich, in dem in vivo das Chlorophyll *a* noch absorbiert, beobachtet man überraschenderweise keine Absorptionsänderungen mehr.

---

[37]a) R. Emerson und W. Arnold, J. gen. Physiol. **15** (1932) 391; **16** (1932) 191; b) W. Arnold und H. Kohn, J. gen. Physiol. **18** (1934) 109; c) B. Kok, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **21** (1956) 245; d) H. C. Ehrmantraut und E. Rabinowitch, Arch. Biochem. **38** (1952) 64.

Vergleich: Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Befund von Emmerson und Lewis[38], die nachgewiesen haben, daß die Sauerstoffbildung der Photosynthese im Wellenlängenbereich $\lambda \approx 700$ mμ trotz Lichtabsorption im langwelligen Ausläufer der Chlorophyll-a-Bande auf 0 absinkt.

§ 13. Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke des Blitzlichtes

Mit zunehmender Bestrahlungsstärke werden die während der Blitzlichteinstrahlung erzeugten Absorptionsänderungen größer; bei hohen Bestrahlungsstärken über $3 \cdot 10^5$ erg/cm² sec werden die Absorptionsänderungen bei 420, 475 und 515 mμ von der Bestrahlungsstärke nahezu unabhängig (Sättigung). Für die Absorptionsänderung bei 515 mμ ist in Abb. 6 dieser Verlauf in Abhängigkeit von der absoluten Bestrahlungsstärke wiedergegeben.

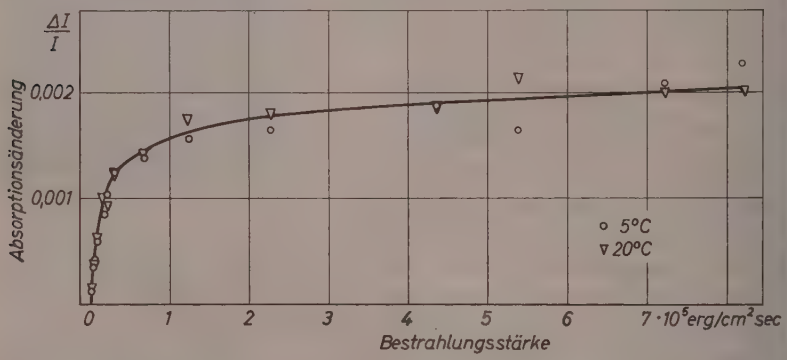


Abb. 6. Absorptionsänderung Typ 2 an Chlorella bei 515 mμ in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke. Temperatur 5°C und 20°C. Blitzlichtdauer $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ sec. Dunkelzeit zwischen den Blitzen 5,5 Sekunden

In Abb. 7 sind die relativen Absorptionsänderungen für 515 mμ *und* 475 mμ in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke angegeben. Für beide Wellenlängen ergibt sich die gleiche Abhängigkeit. Die Absorptionsänderungen bei 420 mμ sind zu klein, um mit zu einem quantitativen Vergleich herangezogen werden zu können.

Vergleich: Die pro Blitz erzeugte Sauerstoffmenge zeigt in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke prinzipiell denselben Verlauf

[38] R. Emerson und C. Lewis, Amer. J. Bot. **30** (1943) 165.

wie die Absorptionsänderung: Bei höheren Bestrahlungsstärken wird die pro Blitz gebildete Sauerstoffmenge ebenfalls von der Bestrahlungsstärke unabhängig[37 a, c, d]. Den quantitativen Sauerstoffmessungen von Kohn[39] kann man durch Umrechnung auf die hier benutzte Blitzlichtdauer entnehmen, daß die Sättigung der pro Blitz gebildeten O_2-Menge bei einer Bestrahlungsstärke auftritt, die vergleichbar ist mit der bei den Absorptionsänderungen Typ 2 gemessenen Sättigungsbestrahlungsstärke.

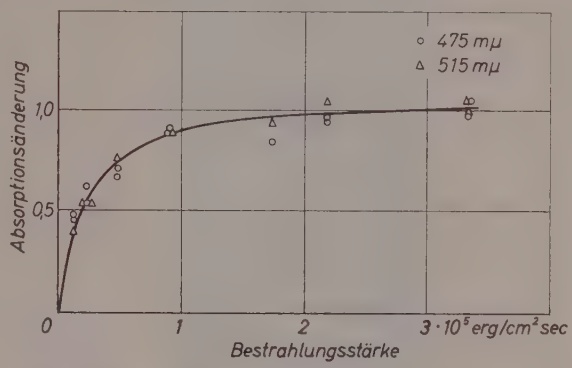


Abb. 7. Absorptionsänderung Typ 2 an Chlorella bei 515 mμ und 475 mμ in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke. Temperatur 20°C. Blitzlichtdauer 10^{-4} sec. Dunkelzeit zwischen den Blitzen 8 Sekunden

§ 14. Temperaturabhängigkeit

a) Die Absorptionsänderungen Typ 2 finden statt in einem Temperaturbereich zwischen 0° und + 50°C. — Oberhalb von 45°C verschwinden die Absorptionsänderungen mit steigender Temperatur innerhalb von wenigen Grad (siehe Abb. 8).

Vergleich: Unterhalb von 0°C und oberhalb von 50°C geht auch die Fähigkeit zur Sauerstoffbildung verloren[37, 40].

b) Bei Temperaturen zwischen 0° und 30°C ist die Größe der *während* der Blitzlichteinstrahlung erreichten Absorptionsänderungen von der Temperatur unabhängig (siehe Abb. 8 und 9). Aus den Messungen in Abb. 6 geht hervor, daß die Absorptionsänderungen sogar bei sämtlichen Bestrahlungsstärken von der Temperatur unabhängig sind.

---

[39] H. I. Kohn, Nature [London] **137** (1936) 706.
[40] S. R. Kennedy, Amer. J. Bot. **27** (1940) 68.

Vergleich: Die pro Blitz (Dauer $\lesssim 10^{-4}$ sec) erzeugte Sauerstoffmenge ist ebenfalls von der Temperatur unabhängig[37].

c) Der zeitliche Verlauf der Absorptionsänderungen *nach* Beendigung des Blitzes ist bei allen drei Wellenlängen (420, 475 und 515 mμ) von der Temperatur abhängig (siehe Abb. 9).

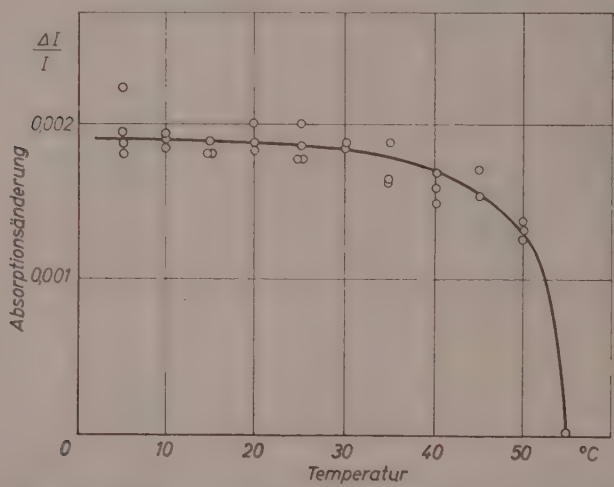


Abb. 8. Absorptionsänderungen Typ 2 an Chlorella bei 515 mμ in Abhängigkeit von der Temperatur. Dauer der Temperatureinwirkung jeweils 5 Minuten. Die Chlorella wurden während der Messung mit Luft begast. Blitzlichtdauer 10^{-4} sec

In Tab. 2 sind die Mittelwerte der Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ bei 515 mμ für verschiedene Temperaturen angegeben (Blitzdauer $3 \cdot 10^{-4}$ sec, Dunkelzeit zwischen den Blitzen 4 Sekunden).

Tabelle 2

	20°	10°	1°C
$\tau_{1/2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$ sec

Die Halbwertszeiten bei 420 und 475 mμ sind von gleicher Größenordnung wie bei 515 mμ; sie zeigen auch die gleiche Temperaturabhängigkeit wie bei 515 mμ. Eine Gegenüberstellung der Abklingvorgänge bei 475 und 515 mμ ist in Abb. 10 für zwei verschiedene Temperaturen dargestellt.

Vergleich: Aus Sauerstoffmessungen bei periodischer Blitzlichteinstrahlung wurde schon vor langer Zeit indirekt auf das Vorhandensein einer an der Wasserspaltung beteiligten, temperaturabhängigen, chemischen Reaktion geschlossen[37a], deren Halbwertszeit bei 25 °C etwa 10^{-2} sec bei 10 °C etwa $2 \cdot 10^{-2}$ sec und bei 0 °C etwa $5 \cdot 10^{-2}$ sec

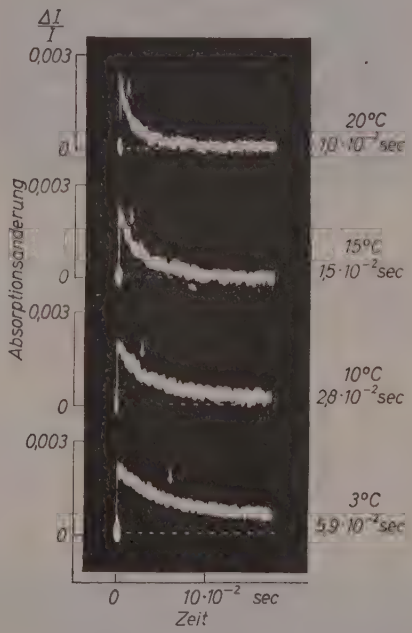


Abb. 9. Absorptionsänderung Typ 2 an Chlorella bei 515 mμ in Abhängigkeit von der Zeit bei Temperaturen zwischen 3 °C und 20 °C. Zur Zeit $t = 0$ wurden die Chlorella mit Blitzlicht bestrahlt. Blitzlichtdauer $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ sec. Dunkelzeit zwischen den Blitzen 5,5 Sekunden. Die Pfeile kennzeichnen die Halbwertszeit der Abklingdauer. Die Halbwertszeiten sind rechts neben dem Bild angegeben

beträgt[37,*]. Diese Reaktion ist geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtprozeß der Photosynthese. Die Halbwertszeit dieser Reaktion ist bei verschiedenen Temperaturen vergleichbar mit der Halbwertszeit der Absorptionsänderungen (siehe Tab. 2).

* K. A. Clendenning und H. C. Ehrmantraut, Arch. Biochem. **29** (1950) 387; K. Damaschke und L. Rothbühr, Biochem. Z. **327** (1955) 39; B. Kok, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **21** (1956) 245.

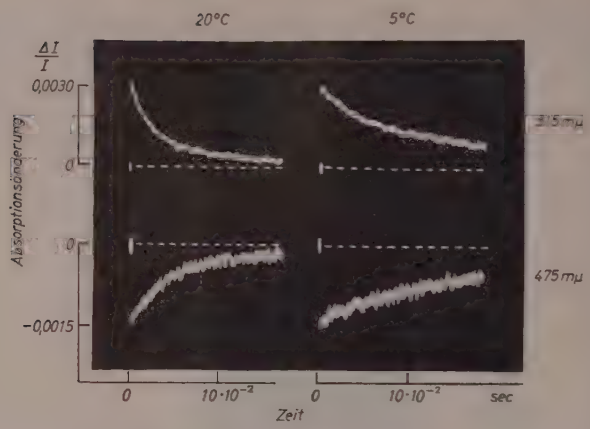


Abb. 10. Absorptionsänderung Typ 2 an Chlorella bei 515 mμ und 475 mμ in Abhängigkeit von der Zeit bei 5 °C und 20 °C. Zur Zeit $t = 0$ wurden die Chlorella mit Blitzlicht bestrahlt. Blitzlichtdauer $3 \cdot 10^{-4}$ sec. Dunkelzeit zwischen den Blitzen 4 Sekunden

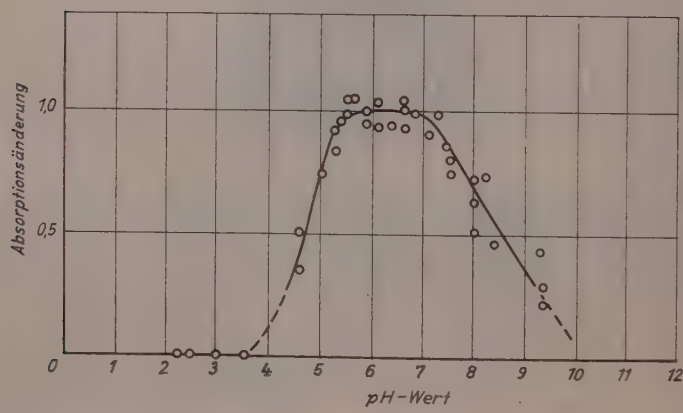


Abb. 11. Absorptionsänderungen Typ 2 an Chloroplastenbruchstücken bei 515 mμ in Abhängigkeit vom *pH*-Wert. Temperatur 20 °C. Die *pH*-Werte wurden mit folgenden Puffermischungen eingestellt: 1. Natriumcitrat—Salzsäure, 2. Dinatriumhydrogenphosphat—Zitronensäure (MacIlvaine-Puffer), 3. Kaliumcarbonat—Kaliumbicarbonat, 4. Natriumhydrogenphosphat—Kaliumdihydrogenphosphat (Sörensen-Puffer)

§ 15. pH-Abhängigkeit

An isolierten Chloroplastenbruchstücken werden maximale Absorptionsänderungen zwischen $pH = 6{,}0$ und $pH = 7{,}0$ beobachtet. Unterhalb von $pH = 4{,}0$ und oberhalb von $pH = 10$ treten die Absorptionsänderungen praktisch nicht mehr auf (siehe Abb. 11).

An ganzen Chlorellazellen ergeben sich bei verschiedenen pH-Werten zwischen 0 und 12 zunächst keine Unterschiede in den Absorptionsänderungen. Erst nach Stunden macht sich der pH-Einfluß bemerkbar; nach 20 Stunden mißt man an ganzen Zellen eine pH-Abhängigkeit, so wie sie in Abb. 11 für Chloroplasten gemessen worden ist. Offensichtlich dringt das pH-Milieu der Lösung nur allmählich in die Zellen ein.

Vergleich: Maximale Sauerstoffbildung an Chloroplasten (Hill-Reaktion) wird ebenfalls bei $pH \approx 7$ beobachtet. Der pH-Bereich, in dem O_2-Bildung noch möglich ist, wird sehr unterschiedlich angegeben und hängt von der Chloroplastenart und -Präparation ab[41]. In jedem Fall wird ebenfalls unterhalb von $pH = 4$ und oberhalb von $pH = 10$ keine O_2-Bildung mehr beobachtet.

§ 16. Abhängigkeit von der Vorbelichtung

Die Abklingdauer der Absorptionsänderungen hängt bei allen drei Wellenlängen außer von der Temperatur (siehe § 14) auch noch von der Vorbelichtung ab.

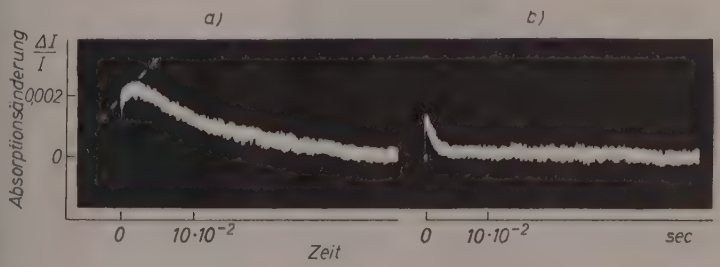


Abb. 12. Absorptionsänderungen Typ 2 an Chlorella bei 515 mμ in Abhängigkeit von der Zeit. Zur Zeit $t = 0$ wurden die Chlorella mit Blitzlicht bestrahlt. Bild a: Nach eingestelltem Dunkelgleichgewicht (3 Stunden); Bild b: Nach Bestrahlung mit Dauerlicht (3 Minuten). Blitzlichtdauer 10^{-4} sec. Temperatur 20° C. Die gestrichelte Linie zeigt den weiteren Anstieg der Absorption nach der Blitzlichteinstrahlung an

[41] A. S. Holt und C. S. French, Arch. Biochemistry **9** (1946) 25; D. I. Arnon und F. R. Whatley, Arch. Biochemistry **23** (1949) 141.

a) Mit kürzer werdender Dunkelzeit t_d zwischen den Blitzen kann die Abklingdauer bei allen drei Wellenlängen (420, 475 und 515 mμ) bis zu einer Größenordnung kürzer werden. Meßergebnisse bei 515 mμ sind in Abb. 12 dargestellt: Nach langer Dunkelzeit (Stunden) beträgt die Halbwertszeit der Absorptionsänderungen bei 20 °C etwa $\tau_{1/2} \approx 10^{-1}$ sec; nach kurzer Dunkelzeit (Sekunden) zwischen den Blitzen oder

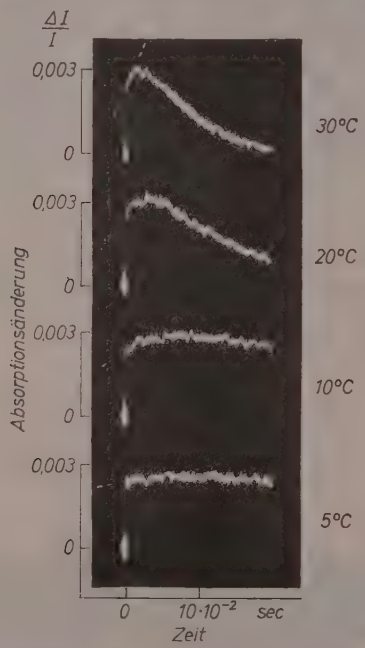


Abb. 13. Absorptionsänderung Typ 2 an Chlorella bei 515 mμ in Abhängigkeit von der Zeit bei Temperaturen zwischen 5 °C und 30 °C. Zur Zeit $t = 0$ wurden die Chlorella nach eingestelltem Dunkelgleichgewicht (3 Stunden) mit Blitzlicht bestrahlt. Blitzlichtdauer $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ sec. Die gestrichelten Linien zeigen den weiteren Anstieg der Absorption nach der Blitzlichteinstrahlung an

nach intensiver Dauerbelichtung beträgt die Halbwertszeit bei 20 °C $\tau_{1/2} \approx 10^{-2}$ sec. Diese Abhängigkeit von der Vorbelichtung ist unabhängig vom Gasgehalt (Luft, O_2, N_2 oder CO_2) der Suspension.

Deutung: An denjenigen Reaktionen, die den Abklingvorgängen der Absorptionsänderungen zugrunde liegen (s. § 17), muß ein Stoff beteiligt sein, der im wesentlichen erst im Verlauf längerer Belichtung gebildet wird.

b) Nach langer Dunkelzeit kann man, begünstigt durch die lange Abklingdauer, außerdem erkennen, daß *nach* Beendigung der Blitzlichteinstrahlung die Absorption bei 475 mμ im Dunkeln noch weiter abnehmen und bei 515 mμ noch weiter zunehmen kann (siehe Abb. 12). Der Effekt ist an dichten Algensuspensionen und an Blättern zu beobachten. Die Erscheinungen sind unabhängig vom Gasgehalt (Luft, O_2, N_2 oder CO_2) der Suspension. Der Anstieg *nach* Beendigung der Blitzlichteinstrahlung (gestrichelte Hilfslinie) ist von der Temperatur abhängig (siehe Abb. 13), entsprechendes gilt für die Absorptionsänderung bei 475 mμ.

Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die weitere Vergrößerung der Absorptionsänderung nach der Blitzlichteinstrahlung durch eine Überlagerung der bisher beschriebenen Absorptionsänderungen mit einer neuen langsam verlaufenden Absorptionsänderung zustande kommt; denn diese Effekte werden bei 515 mμ (positive Absorptionsänderung) *und* 475 mμ (negative Absorptionsänderung) beobachtet. Wegen der sehr kleinen Absorptionsänderung bei 420 mμ läßt es sich nicht entscheiden, ob der Effekt auch bei 420 mμ auftritt.

Folgerungen: Aus der Möglichkeit einer weiteren Vergrößerung der Absorptionsänderungen nach Beendigung der Lichteinstrahlung kann man folgern, daß der dazugehörige schnelle Anstieg während der Blitzlichteinstrahlung nicht mit einer Photoreaktion (Photoisomerisation, Photoionisation, Photodissoziation, Übergang in den Triplettzustand usw.) am Molekül verbunden sein kann. Deshalb muß der Anstieg der Absorptionsänderungen vom Typ 2 einer schnellen chemischen Dunkelreaktion zugeordnet werden ($\leq 10^{-4}$ sec), die durch eine noch schnellere, vorgelagerte, photochemische Reaktion sensibilisiert wird.

§ 17. Vorläufige Deutung*

Absorptionsänderungen Typ 1

Bisher konnten bei der Photosynthese überhaupt keine chemischen Veränderungen am Chlorophyll beobachtet werden. Sehr wahrscheinlich sind die Absorptionsänderungen Typ 1 mit einer Reaktion am Chlorophyll verbunden. Dann bedeutet die sehr schnelle Abnahme der Absorption bei 430 mμ und die Zunahme bei 520 mμ, daß in

* S. auch Addenda.

einer photochemischen Reaktion aus dem Chlorophyll *Chl* (Absorptionsbande bei 430 mμ) in $\leq 10^{-5}$ sec ein Derivat *Chl'* mit einer Absorptionsbande bei 520 mμ gebildet wird:

$$\overset{430\,\mathrm{m}\mu}{Chl} \xrightarrow{Licht} \overset{520\,\mathrm{m}\mu}{Chl'} \quad \tau_{1/2} \leq 10^{-5}\,\mathrm{sec},\ 20°\mathrm{C}. \tag{1a}$$

Das Abklingen der Absorptionsänderung bedeutet, daß aus dem Chlorophyllderivat *Chl'* in einer chemischen Reaktion das Chlorophyll *Chl* in $< 10^{-4}$ sec zurückgebildet wird unter Beteiligung unbekannter Stoffe *m*:

$$\overset{520\,\mathrm{m}\mu}{Chl'} + m \longrightarrow \overset{430\,\mathrm{m}\mu}{Chl} + m' \quad \tau_{1/2} \leq 10^{-4}\,\mathrm{sec},\ 20°\mathrm{C}. \tag{1b}$$

Die Zuordnung vom Typ 1 zum Chlorophyll kann bisher gestützt werden durch die folgenden Argumente. Das Maximum der negativen Absorptionsänderung bei 430 mμ fällt zusammen mit dem Maximum der Chlorophyll-*a*-Bande in vivo (430 mμ). Ferner entsprechen die positiven Absorptionsänderungen in vivo den typischen Chlorophyllabsorptionsänderungen in vitro. Weiterhin sind die an den Absorptionsänderungen beteiligten Stoffe in der Zelle in demselben Temperaturbereich beständig, in dem auch das Chlorophyll in der Zelle existiert.

Das Chlorophyllderivat *Chl'* ist möglicherweise das erste photochemische Produkt der Photosynthese.

Absorptionsänderungen Typ 2

Die schnelle Abnahme der Absorption bei 420 mμ und 475 mμ und die Zunahme bei 515 mμ bedeuten, daß in einer schnellen chemischen Reaktion in $\leq 10^{-4}$ sec ein Stoff *x* (Absorptionsbanden bei 420 und 475 mμ) abgebaut und ein Stoff *x'* (Absorptionsbande bei 515 mμ) aufgebaut wird. Es wird angenommen, daß aus *x* der Stoff *x'* gebildet wird unter Beteiligung unbekannter Moleküle *u*.

$$\overset{\substack{420\,\mathrm{m}\mu \\ 475\,\mathrm{m}\mu}}{x} + u \longrightarrow \overset{515\,\mathrm{m}\mu}{x'} + u' \quad \tau_{1/2} \leq 10^{-4}\,\mathrm{sec},\ 20°\mathrm{C} \tag{2a}$$

Die nach der Blitzlichteinstrahlung erfolgende temperaturabhängige langsame Abnahme der Absorptionsänderungen bei 515 mμ und Zunahme bei 420 und 475 mμ bedeutet, daß in einer langsamen chemischen Reaktion aus *x'* in 10^{-2} sec (20 °C) der Stoff *x* wieder zurückgebildet wird unter Beteiligung unbekannter Moleküle *v*:

$$\overset{515\,\mathrm{m}\mu}{x'} + v \longrightarrow \overset{\substack{420\,\mathrm{m}\mu \\ 475\,\mathrm{m}\mu}}{x} + v' \quad \tau_{1/2} \approx 10^{-2}\,\mathrm{sec},\ 20\,°\mathrm{C} \tag{2b}$$

Ein Teil der Stoffe v wird erst im Verlauf längerer Belichtung gebildet (s. § 16).

Die Deutung von Typ 2 durch die Reaktionen (2a) und (2b) stützt sich u. a. auf den Befund, daß unter verschiedenen Versuchsbedingungen der zeitliche Verlauf der negativen Absorptionsänderungen bei 420 und 475 mμ dem zeitlichen Verlauf der positiven bei 515 mμ entspricht. Darauf wird in der II. Mitteilung[17i] noch eingehender hingewiesen.

Die Reaktionen (2a) und (2b) stehen in Zusammenhang mit der Wasserspaltung $(H_2O) \rightarrow (H) + (O)$. Das kann nachgewiesen werden durch die Blockierung der übrigen Teilprozesse (s. § 10).

Innerhalb der Wasserspaltung müssen die Reaktionen (2a) und (2b) mit solchen Vorgängen gekoppelt sein, die den charakteristischen Verlauf der ganzen Photosynthese bestimmen. Denn Sauerstoffbildung und Absorptionsänderung Typ 2 zeigen in Abhängigkeit von Zeit, Wellenlänge, Bestrahlungsstärke, Temperatur und pH denselben Verlauf.

Eine ausführliche Diskussion erfolgt in Zusammenhang mit weiteren Ergebnissen in den folgenden Mitteilungen.

Addenda

Inzwischen wurden Ergebnisse erzielt, die die obigen Deutungen weitgehend unterstützen.

1. Es wurden mit Aceton sämtliche Pflanzenpigmente von dem strukturierten Eiweißträger extrahiert. An dem blanken Eiweißträger finden keine Absorptionsänderungen mehr statt. Danach wurden nur Chlorophyll a und b (spektroskopisch rein) auf den Eiweißträger zurückkondensiert. Das Verhältnis von Chlorophyll $a : b$ wurde so eingestellt, wie es in vivo vorliegt. An diesem Gebilde beobachtet man in Abhängigkeit von der Wellenlänge Absorptionsänderungen, die vollkommen den in vivo gemessenen Absorptionsänderungen vom Typ 1 entsprechen. Das Chlorophyllderivat Chl' [siehe Gl. (1a) und (1b)] kann dem Triplettzustand von Chlorophyll $a + b$ zugeordnet werden.

2. Entzieht man den Pflanzenzellen bei Temperaturen $< 0\,°C$ im Hochvakuum (10^{-5} Torr) das Wasser, so beobachtet man die Absorptionsänderungen Typ 1 weiterhin; die Absorptionsänderungen Typ 2 treten dann jedoch nicht mehr auf. Kondensiert man leichtes Wasser (H_2O) oder schweres Wasser (D_2O) zurück, so treten die Absorptionsänderungen Typ 2 wieder voll in Erscheinung.

3. Extrahiert man die Pflanzenzellen schonend mit Petroläther (Chlorophyll *a* und *b* werden dabei praktisch nicht extrahiert), so treten die Absorptionsänderungen Typ 1 weiterhin auf; die Absorptionsänderungen Typ 2 werden dann jedoch nicht mehr beobachtet. Nach Rückkondensation des Extraktes treten die Absorptionsänderungen Typ 2 wieder in Erscheinung. Mit diesem Befund besteht die Möglichkeit, auch den mit Typ 2 verbundenen Stoff x oder seinen Reaktionspartner u [siehe Gl. (2a) und (2b)] zu isolieren und chemisch zu identifizieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Max-Buchner-Stiftung danken wir sehr für personelle und sachliche Unterstützung der Arbeit.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. Bd. 20. S. 283–298 (1959)

Untersuchungen über die Primärvorgänge bei der Photosynthese

II. Mitteilung

Von

H. T. Witt und R. Moraw

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 23. 1. 59)

Bisher wurden im Primärprozeß der Photosynthese durch drei Typen von Absorptionsänderungen drei Teilreaktionen analysiert. Die Absorptionsänderungen vom Typ 1 beschreiben eine Reaktion am Chlorophyll. Die Absorptionsänderungen vom Typ 2 sind mit der Wasserspaltung verknüpft. Die Absorptionsänderungen vom Typ 3 beschreiben den zeitlichen Verlauf einer Redoxreaktion (Hill-Reaktion).

In der I. Mitteilung[1] wurden die Absorptionsänderungen Typ 1 und Typ 2 durch Anregung mit kurzem Blitzlicht (Dauer 10^{-4} sec) untersucht. In der vorliegenden Mitteilung werden die Absorptionsänderungen vom Typ 2 bei Anregung mit langem Blitzlicht untersucht. Am Schluß erfolgt eine ausführliche Diskussion über die Bedeutung der Absorptionsänderungen vom Typ 2.

Die Versuchsbedingungen sind dieselben wie in der 1. Mitteilung[1] beschrieben. Einzelheiten über die Meßanordnung sind in Zitat 2 veröffentlicht.

Absorptionsänderungen Typ 2 bei Anregung mit langen Blitzen

§ 1. Abhängigkeit von der Blitzlichtdauer

Neben dem Verlauf der Absorptionsänderungen vom Typ 2 bei Anregung mit kurzen Blitzen existiert noch ein weiterer Vorgang, der sich erst bei längeren Belichtungszeiten ausbilden kann.

---

[1] H. T. Witt und R. Moraw, I. Mitteilung. Z. physik. Chem. Neue Folge 20 (1959) 253.

[2] H. T. Witt, R. Moraw und A. Müller, Z. physik. Chem. Neue Folge 20 (1959) 193.

Bei Zunahme der Blitzlichtdauer von 10^{-4} bis 10^{-2} sec werden nämlich die Absorptionsänderungen größer, obwohl die Intensität des Blitzlichtes in jedem Fall so groß ist, daß eine Sättigung der Absorptionsänderungen vorliegt (Abb. 1 A, Teilbild a, b, c). Beim Übergang zu noch längeren Blitzen von 10^{-1} bis 1 sec folgt auf den ersten schnellen

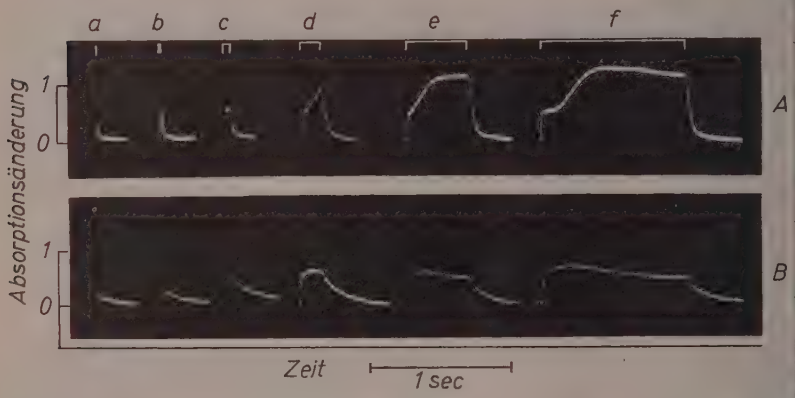


Abb. 1. Absorptionsänderungen Typ 2 (A) an ganzen Zellen (Chlorella) und (B) an extrahierten Spinatchloroplasten bei 515 mμ in Abhängigkeit von der Zeit bei Bestrahlung mit Blitzlicht verschiedener Dauer. Temperatur 20° C. Blitzlichtdauer: a) 10^{-4} sec; b) $8 \cdot 10^{-3}$ sec; c) $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ sec; d) $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ sec; e) $4{,}3 \cdot 10^{-1}$ sec; f) 1 sec.

Anstieg ein weiterer langsamer Anstieg der Absorptionsänderungen (Abb. 1 A, Teilbild d, e). Bei Lichtblitzen in der Größenordnung von Sekunden erreichen die Absorptionsänderungen ihren Höchstwert (Abb. 1 A, Teilbild f), der auch bei noch längerer Belichtung (Minuten) nicht überschritten wird. Der zeitliche Verlauf der Absorptionsänderungen besteht bei langen Blitzen also aus einer rasch ansteigenden ersten Phase und einer langsamen zweiten Phase. Die in Abb. 1 wiedergegebenen positiven Absorptionsänderungen wurden bei 515 mμ ausgemessen; die negativen Absorptionsänderungen bei 420 und 475 mμ zeigen in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer prinzipiell denselben Verlauf.

Vergleich: Mit zunehmender Blitzdauer von 10^{-4} bis 10^{-2} sec nimmt die pro Blitz gebildete Sauerstoffmenge um den Faktor 2 bis 3 zu[3]. Etwa um den gleichen Betrag nimmt auch die Größe der Absorptionsänderungen zu (Abb. 1 A, Teilbild a, b).

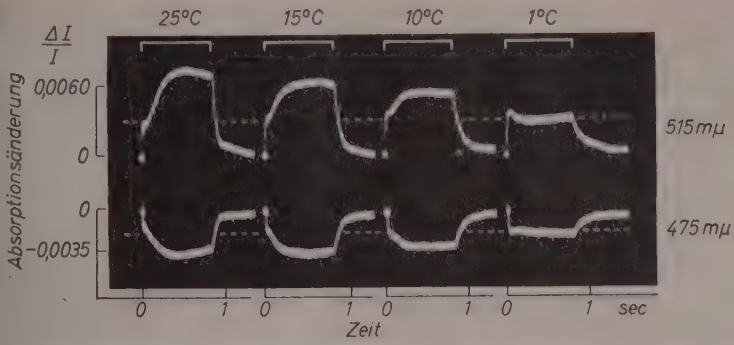


Abb. 2. Absorptionsänderung Typ 2 an Chlorella bei 515 mμ und 475 mμ in Abhängigkeit von der Zeit bei Temperaturen zwischen 1°C und 25°C. Die Chlorella wurden zur Zeit $t = 0$ mit Blitzlicht von 0,84 Sekunden Dauer bestrahlt. Dunkelzeit zwischen den Lichtblitzen 3,17 Sekunden

§ 2. Temperaturabhängigkeit

Die 2. Phase der Absorptionsänderungen ist von der Temperatur abhängig. Mit abnehmender Temperatur nimmt die 2. Phase bei allen drei Wellenlängen (420, 475 und 515 mμ) ab. Bei tiefer Temperatur (0°C) kommt die 2. Phase auch nach längerer Belichtung (Minuten)

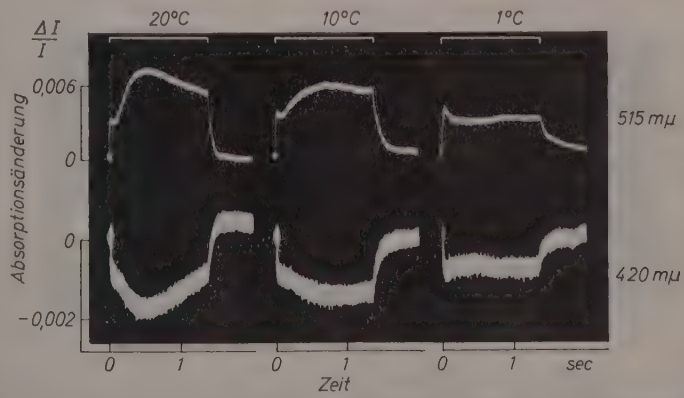


Abb. 3. Absorptionsänderungen Typ 2 an Chlorella bei 515 mμ und 420 mμ in Abhängigkeit von der Zeit bei Temperaturen zwischen 1°C und 20°C. Die Chlorella wurden zur Zeit $t = 0$ mit Blitzlicht von 1,4 Sekunden Dauer bestrahlt. Dunkelzeit zwischen den Lichtblitzen 4,6 Sekunden

[3] H. Tamiya und Y. Chiba, Studies from Tokugawa Institute, VI, 2 (1949) 1; H. Tamiya, Studies from Tokugawa Institute, VI, 2 (1949) 43; Kok. B., Biochim. et Biophys. Acta **21**, (1956) 245.

nicht mehr zustande. Eine Gegenüberstellung der positiven Absorptionsänderungen bei 515 mμ und den negativen bei 475 und 420 mμ ist für verschiedene Temperaturen in Abb. 2 und Abb. 3 wiedergegeben.

Bei der 2. Phase handelt es sich nicht um eine neue langsame Absorptionsänderung, die sich der bisher beschriebenen Absorptionsänderung vom Typ 2 überlagert. Die 2. Phase gehört vielmehr zu denselben Reaktionen wie die erste Phase, weil die 2. Phase als negative Absorptionsänderung bei 420 mμ und 475 mμ ebenso auftritt wie bei 515 mμ. Bei der 2. Phase muß jedoch ein temperaturabhängiger Vorgang dafür sorgen, daß bei sekundenlanger Belichtung (z.B. durch Nachdiffusion), am Reaktionsort mehr Ausgangssubstanz photochemisch verarbeitet werden kann als bei kurzen, wenn auch noch so intensiven Blitzen.

§ 3. Abhängigkeit von der Vorbelichtung

Der zweiphasige Verlauf der Absorptionsänderungen ist nach langer Dunkelzeit zunächst überhaupt nicht ausgebildet; er stellt sich erst nach längerer Vorbelichtung ein. Der Übergang vom Dunkelgleichgewicht in den stationären zweiphasigen Verlauf ist bei 475 mμ und 515 mμ in der Abb. 4 dargestellt. Ein entsprechender Übergang findet bei den Absorptionsänderungen bei 420 mμ statt.

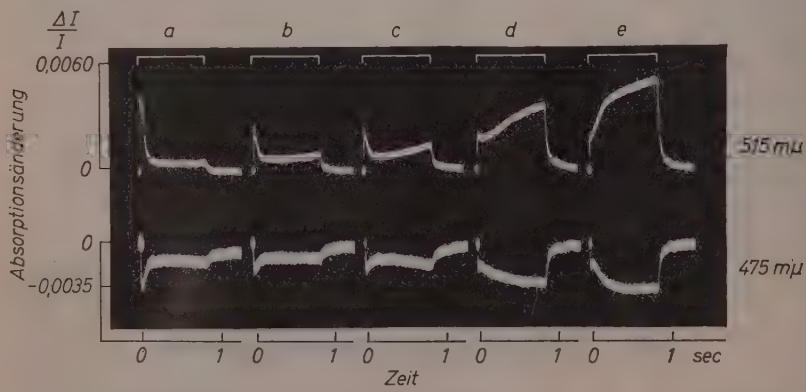


Abb. 4. Absorptionsänderung Typ 2 an Chlorella bei 515 mμ und 475 mμ in Abhängigkeit von der Zeit. Die Chlorella wurden nach eingestelltem Dunkelgleichgewicht (2 Stunden) mit periodischen Lichtblitzen bestrahlt. Blitzlichtdauer 0,84 Sekunden. Dunkelzeit zwischen den Lichtblitzen 3,17 Sekunden. Bild a: zu Beginn der periodischen Belichtung, b: 3 Minuten, c: 4 Minuten, d: 6 Minuten, e: 10 Minuten nach Beginn der periodischen Belichtung. Bei noch längerer periodischer Belichtung erhält man stets den zweiphasigen Verlauf, so wie er in e abgebildet ist (stationär). Temperatur 25 °C

§ 4. Abhängigkeit vom N_2-, O_2- und CO_2-Gehalt der Zellsuspensionen bei Dauerbelichtung

An Stelle der bisher verwendeten 1 mm dicken Küvette wurde in den folgenden Experimenten eine Küvettendicke von 10 mm verwendet; der Chlorophyllgehalt betrug im Mittel $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ M/l, so daß

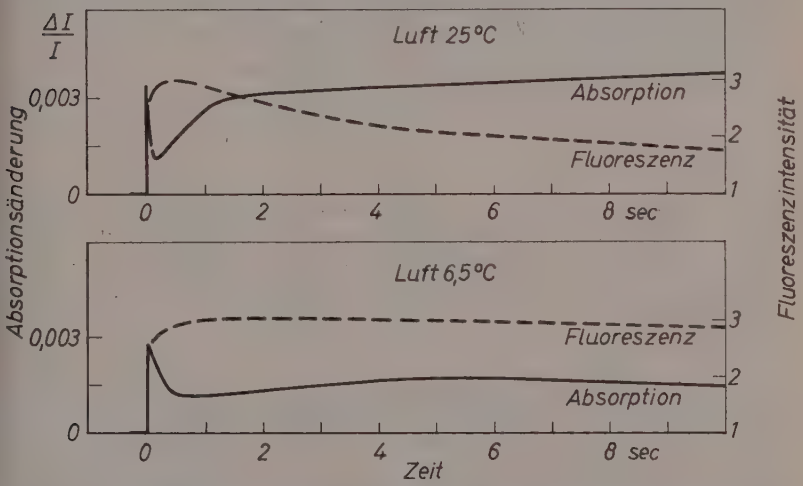


Abb. 5. Absorptionsänderung Typ 2 (bei 515 mμ) und Fluoreszenzintensität (bei 700 mμ) an Chlorella in Abhängigkeit von der Zeit bei 25° C und 6,5° C. Die Chlorella wurden nach eingestelltem Dunkelgleichgewicht (3 Stunden) zur Zeit $t = 0$ mit Dauerlicht bestrahlt. Während der Dunkelzeit und Belichtung wurden die Chlorella mit Luft begast. Absorptionsänderung und Fluoreszenzintensität wurden gleichzeitig an demselben Versuchsobjekt gemessen

sich wie bisher etwa 5 Zellschichten im Strahlengang des Meßlichtes befanden. — Die Begasung der Zellsuspension erfolgte während der Dunkelzeit und Belichtung.

Bei *Beginn* ($<$ 1 sec) der Dauerbelichtung (Abb. 5, 6, 7) bildet sich natürlich ein zeitlicher Verlauf der Absorptionsänderungen aus, der dem in Abb. 4, Teilbild a, beschriebenen entspricht: Nach einer schnellen Zunahme der Absorption ($\Delta I/I \approx 0{,}003$) erfolgt innerhalb einer Sekunde wieder eine Abnahme der Absorption. Dieser typische Beginn der Absorptionsänderung nach langer Dunkelzeit ist praktisch unabhängig von der Vorbehandlung der Algen und ist ebenso an isolierten Chloroplasten zu beobachten (Abb. 7).

Der *weitere Verlauf* (> 1 sec) ist 1. von der Temperatur und 2. vom Oxydationsmittelgehalt der Zellsuspension abhängig.

1. Bei höheren Temperaturen (25 °C) steigt die Absorption wieder an, während dies bei tiefen Temperaturen (6,5 °C) nicht erfolgt (siehe Abb. 5). Dies ist nach Abb. 2 zu erwarten, denn bei 25 °C kann die Absorption durch die Ausbildung der 2. Phase ansteigen, während bei 6,5 °C die 2. Phase nicht mehr zustande kommt.

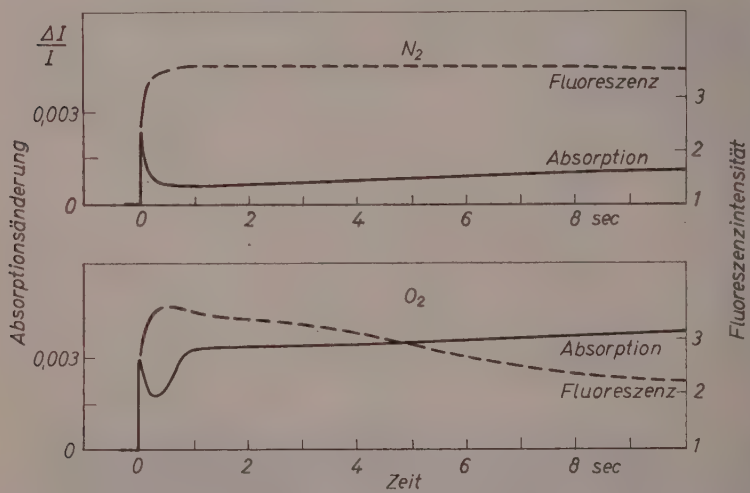


Abb. 6. Absorptionsänderung Typ 2 (bei 515 mμ) und Fluoreszenzintensität (bei 700 mμ) an Chlorella in Abhängigkeit von der Zeit. Die Chlorella wurden nach eingestelltem Dunkelgleichgewicht (3 Stunden) zur Zeit $t = 0$ mit Dauerlicht bestrahlt. Während der Dunkelzeit und Belichtung wurden die Chlorella mit N_2 bzw. O_2 begast. Temperatur 18 °C. Absorptionsänderung und Fluoreszenzintensität wurden gleichzeitig an demselben Versuchsobjekt gemessen

2. Bei Begasung mit *Sauerstoff* (oder Luft) steigen bei höheren Temperaturen (18° bis 25 °C) die Absorptionsänderungen nach kurzer Zeit (Sekunden) wieder an (siehe Abb. 5, 6 und 7).

Bei Begasung mit *Stickstoff* oder bei Sauerstoffausschluß ist der Wiederanstieg der Absorption gehemmt (siehe Abb. 6 und 7). Auch nach langer Belichtungszeit beträgt die Absorptionsänderung nur $^1/_7$ des Anfangswertes ($\Delta I/I = 0{,}0004$, Abb. 7). Durch anschließenden Zusatz von Sauerstoff steigen die Absorptionsänderungen von $\Delta I/I = 0{,}0004$ auf $\Delta I/I = 0{,}003$ wieder an. — Schließt man den Sauerstoff durch

Begasung mit CO_2-haltigem Stickstoff zunächst aus, so nimmt die Absorption allmählich zu und erreicht nach Minuten denselben Wert wie bei Sauerstoffbegasung. In Gegenwart von CO_2 wird nämlich durch die Photosynthese Sauerstoff gebildet, auf diese Weise wird der Sauerstoffausschluß allmählich aufgehoben.

Vergleich: Messungen der Sauerstoffbildung bei Dauerbelichtung in Abhängigkeit von der Zeit geben einen Verlauf, der dem zeitlichen Verlauf der Absorptionsänderungen entspricht: Nach langer Dunkelzeit findet zu Beginn der Belichtung für kurze Zeit (Sekunden) ein

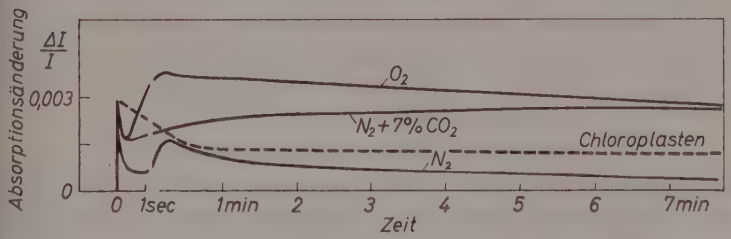


Abb. 7. Absorptionsänderung Typ 2 an Chlorella (ausgezogene Kurven) und Chloroplasten (Spinat, punktierte Kurve) bei 515 mμ in Abhängigkeit von der Zeit. Die Chlorella wurden nach eingestelltem Dunkelgleichgewicht (3 Stunden) zur Zeit $t = 0$ mit Dauerlicht bestrahlt. Während der Dunkelzeit und Belichtung wurden die Chlorella mit O_2, $N_2 + 7\%\ CO_2$ bzw. N_2 begast. Der Verlauf der Absorptionsänderungen an Chloroplasten ist praktisch unabhängig vom Gasgehalt der Suspension. Temperatur 20°C. Nach 1 Sekunde Maßstabwechsel!

Sauerstoffausstoß statt[4]. Das entspricht dem Anstieg und Abfall der Absorptionsänderungen zu Beginn (< 1 sec) der Belichtung. Die weitere Bildung von Sauerstoff ist bei Stickstoffbegasung verzögert oder ganz gehemmt. Durch anschließendem Zusatz von Luft setzt diese Sauerstoffbildung wieder ein[5].

---

[4] L. R. Blinks und R. K. Skow, Proc. nat. Acad. Sci. USA **24** (1938) 420; K. Damaschke, L. Rothbühr und F. Tödt, Z. Naturforsch. **10**b (1955) 572; K. Damaschke, F. Tödt, D. Burk und O. Warburg, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **12** (1953) 347; Rodney, A. Olson, F. S. Brackhett und R. G. Crickard, J. of Cellular and Comparative Physiology **46** (1955) 353.

[5] R. Willstätter und A. Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918; K. Noack, A. Pirson und H. Michels, Naturwissenschaften **27** (1939) 645; O. Warburg, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55** (1951) 447; D. I. Arnon, M. B. Allen und F. R. Whatley, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **20** (1956) 449.

Im Gegensatz zu ganzen Zellen tritt an isolierten Chloroplasten die 2. Phase der Absorptionsänderungen bei allen drei Wellenlängen nicht auf (vgl. Abb. 1 B). — Bei Dauerbelichtung nach langer Dunkelzeit mißt man zu *Beginn* denjenigen typischen Verlauf, wie er auch an ganzen Zellen beschrieben wird. Im *weiteren Verlauf* (> 1 sec) sind bei 20 °C die Absorptionsänderungen durch Ausfall der 2. Phase entsprechend kleiner als an ganzen Zellen (siehe Abb. 7). — Mit dem Ausfall der 2. Phase entfallen an Chloroplasten auch die mit dieser Phase verbundenen Abhängigkeiten von Vorbelichtung und Oxydationsgehalt der Suspension.

Vergleich: Im Gegensatz zu ganzen Zellen ist an Chloroplasten die O_2-Bildung (Hill-Reaktion, siehe Teil I, § 1) ebenfalls unabhängig von Vorbelichtung und Oxydationsgehalt der Zellsuspension[7].

§ 5. Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke

Im Gegensatz zu kurzen Lichtblitzen ist die Sättigung der Absorptionsänderungen bei Anregung mit langen Blitzen (1 sec) oder Dauerlicht von der Temperatur abhängig. Bei 5 °C beginnt die Sättigung der Absorptionsänderungen bei $0{,}5 \cdot 10^4$ erg/cm² sec, bei 25 °C bei $2 \cdot 10^4$ erg/cm² sec.

Vergleich: Sauerstoffmessungen bei Dauerlicht zeigen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke ein entsprechendes Verhalten. Wassink und Mitarbeiter[6] haben gemessen, daß zur Sättigung der Sauerstoffbildung bei 25 °C eine 4mal größere Bestrahlungsstärke ($2 \cdot 10^4$ erg/cm² sec) benötigt wird als bei 10 °C ($0{,}5 \cdot 10^4$ erg/cm² sec).

§ 6. Absorptionsänderungen und Chlorophyllfluoreszenz

Kautsky und Mitarbeiter[8] haben bereits 1931 gezeigt, daß bei Dauerbelichtung pflanzlicher Zellen die Sauerstoffbildung mit charakteristischen Intensitätsschwankungen der Chlorophyllfluoreszenz verbunden ist. Ähnliche Untersuchungen wurden später von Wassink[8a],

---

[6] E. C. Wassink, D. Vermeulen, G. H. Reman und E. Kutz, Enzymology **5** (1938) 100.

[7] K. A. Clendenning und H. C. Ehrmantraut, Arch. Biochemistry **29** (1950) 387; R. Hill und C. P. Wittingham, New Phytologist **52** (1953) 133.

[8] H. Kautsky und A. Hirsch, Naturwissenschaften **19** (1931) 964; H. Kautsky und U. Franck, Biochem. Z. **315** (1943) 139, 156, 176, 207; H. Kautsky und U. Franck, Naturwissenschaften **35** (1948) 43, 74.

[8a] E. C. Wassink und E. Katz, Enzymologia **6** (1939) 145; E. C. Wassink, Advances in Enzymology, Vol. XI., Interscience, New York—London, p. 91 (1951).

McAlister und Myers[8b], und Franck und French[8c] und Mitarbeitern durchgeführt.

Nach dem bisher ermittelten engen Zusammenhang zwischen den Absorptionsänderungen Typ 2 und der Sauerstoffbildung muß ein entsprechender Zusammenhang auch zwischen Fluoreszenzintensität und Absorptionsänderung Typ 2 bestehen.

Zur Messung der Fluoreszenz befinden sich vor dem 3. SEV (siehe Abb. 2 in Zitat 2) Filterkombinationen, die das anregende Licht (620 bis 680 mμ) abschirmen und das Fluoreszenzlicht (650 bis 800 mμ) im Bereich von $\lambda > 700$ mμ durchlassen. — Der Verlauf der Absorptionsänderungen und Fluoreszenz wurde *gleichzeitig* an demselben Versuchsobjekt gemessen. Entsprechende Messungen sind in Abb. 5 und Abb. 6 dargestellt.

Unter verschiedenen Bedingungen nimmt bei 515 mμ mit abnehmender Absorption die Fluoreszenz zu und umgekehrt. Allerdings besteht kein strenger Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Absorptionsänderungen und Fluoreszenz. Dies könnte dadurch erklärt werden, daß mit der Absorptionsänderung die Veränderung an einem definierten Stoff beschrieben wird, während an der Fluoreszenz verschiedene Chlorophyllzustände (oxydierte, reduzierte, tautomere usw.) beteiligt sein können.

§ 7. Vom Zellzustand abhängige Absorptionsänderungen

Alle bisher beschriebenen Resultate sind praktisch unabhängig vom jahreszeitlichen Zustand der Zellen und stets reproduzierbar. Daneben existieren noch langzeitige Absorptionsänderungen (Anstieg in der Größenordnung von 10 Sekunden), die nur gelegentlich beobachtet werden und die stark vom Zellzustand abhängig sind.

1. Die typischen Absorptionsänderungen bei 475 mμ (a) können überlagert sein durch langzeitige Absorptionsänderungen (b), die im Spektralbereich um $\lambda < 490$ mμ auftreten (s. Abb. 8). Als Resultierende mißt man dann die Absorptionsänderung (c). In O_2-freien Lösungen verschwinden die Absorptionsänderungen (b); durch Begasung mit O_2 treten sie wieder auf.

2. Strehler[9] hat bei Dauerbelichtung beobachtet, daß die Absorption bei 515 mμ nach Abschalten des Lichtes die Null-Linie unterschreitet. Wahrscheinlich besteht vor der Belichtung ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen x und x'

[8b] E. D. McAlister and J. Myers, Smithsonian Inst. Pubs. Misc. Collection **99** (1940) No. 6.

[8c] J. Franck, S. C. French and T. T. Puck, J. Phys. Chem. **45** (1941) 1268; J. Franck, „The Relation of Chlorophyll Fluorescence to Photosynthesis" in Photosynthesis in Plants. Iowa State College Press, Ames, 1949, pp. 293—348.

[9] B. L. Strehler, Arch. Biochem. Biophysics **70** (1957) 527.

(s. § 9) ($x \rightleftarrows x'$), welches nach der Belichtung durch die photochemischen Produkte stark nach x verschoben ist. Wir haben diesen Effekt ebenfalls beobachtet (siehe Abb. 9), doch tritt er nicht regelmäßig auf, weil offenbar die Gleichgewichtslage ($x \rightleftarrows x'$) sehr von äußeren Umständen abhängig ist.

Langzeitige Absorptionsänderungen, die mit den oben beschriebenen in Zusammenhang stehen können, sind von Bell[10] beschrieben worden.

3. Chance und Strehler[11] haben Absorptionsänderungen an Grünzellen gemessen, die ohne Belichtung durch reine Oxydation der Zellen mit molekularem Sauerstoff erzeugt werden können. Diese Absorptionsänderungen zeigen eine ähnliche spektrale Verteilung wie die Absorptionsänderungen vom Typ 2. Alle hier beschriebenen Absorptionsänderungen kommen jedoch nur durch direkte Lichteinwirkung zustande und nicht indirekt durch den bei der Photosynthese gebildeten Sauerstoff, und zwar aus folgenden Gründen.

a) Wir haben die durch Sauerstoff erzeugbaren Absorptionsänderungen an unseren Zellsystemen nicht nachweisen können. Die Effekte müssen also ebenfalls stark abhängig sein vom jeweiligen Zustand der Zellen, wie dies bereits von Chance hervorgehoben wird.

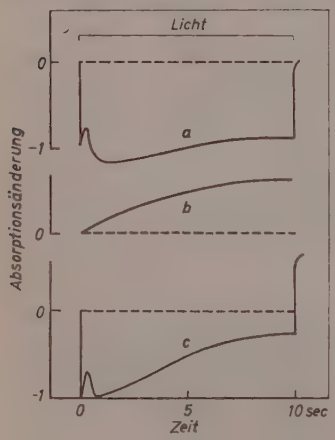


Abb. 8.

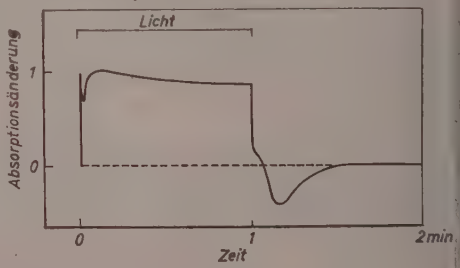


Abb. 9.

Abb. 8. Absorptionsänderungen an Chlorella bei 475 mμ in Abhängigkeit von der Zeit. Die Chlorella wurden nach eingestelltem Dunkelgleichgewicht (2 Stunden) zur Zeit $t = 0$ 10 Sekunden lang belichtet. Während der Dunkelzeit wurde mit Luft begast. Die Absorptionsänderungen Typ 2 bei 475 mμ (a) können bei O_2-Anwesenheit überlagert sein durch unbekannte langzeitige Absorptionsänderungen (b). Als Resultierende mißt man dann die Absorptionsänderung (c).

Abb. 9. Absorptionsänderungen Typ 2 an Chlorella bei 515 mμ in Abhängigkeit von der Zeit. Die Chlorella wurden zur Zeit $t = 0$ eine Minute lang belichtet. Während der Dunkelzeit und Belichtung wurde mit Luft begast. Nach Abschalten des Lichtes unterschreitet die Absorption für einige Sekunden die 0-Linie.

[10] L. N. Bell, Mitt. Akad. Wiss. UdSSR **113** (1957) 695.

[11] B. Chance und B. L. Strehler, Plant Physiol. **32** (1957) 536.

b) Die durch O_2 erzeugbaren Absorptionsänderungen können durch sehr geringe Mengen von O_2 gesättigt werden. Die in unseren Versuchen verwendete Meßlichtintensität ist im allgemeinen so groß, daß der dadurch über die Photosynthese erzeugte Sauerstoff stets eine Sättigung erzeugen müßte.

c) Der zeitliche Verlauf der durch O_2 erzeugbaren Absorptionsänderungen ist um Größenordnungen langsamer als der der hier beschriebenen Absorptionsänderungen. — Aber auch bei den im Dauerlicht auftretenden relativ langsamen Absorptionsänderungen (Abb. 7) spielen die evtl. durch O_2 erzeugbaren Absorptionsänderungen keine Rolle, weil die Null-Linie durch wiederholtes kurzzeitiges Unterbrechen des Dauerlichtes bestimmt wurde.

§ 8. Diskussion über die Absorptionsänderungen vom Typ 2

Der zeitliche Verlauf der Absorptionsänderungen vom Typ 2 besteht aus einer rasch ansteigenden ersten Phase und einer langsamen zweiten Phase (siehe Abb. 1). Bei kurzen Blitzen wird nur die erste Phase erzeugt, bei langen Blitzen die erste und zweite Phase. Die Frage nach der Reaktion, die der 2. Phase zugrunde liegt, kann zunächst zurückgestellt werden. Mit der 2. Phase ist kein Vorgang verbunden, der für den Ablauf des Primärprozesses prinzipiell notwendig wäre. Die Photosynthese kommt bei kurzen Blitzen (10^{-4} sec) nämlich ebenso zustande wie bei langzeitiger Belichtung. Außerdem tritt die 2. Phase an isolierten Chloroplasten überhaupt nicht auf (siehe § 4); an Chloroplasten finden die Primärvorgänge aber ebenso statt wie an ganzen Zellen (§ 1, I. Mitteilung[1]). — Der differenzierte Verlauf der 2. Phase (lange Blitze) ist jedoch sehr dazu geeignet, die bisher an der 1. Phase (kurze Blitze) aufgefundenen Zusammenhänge[1] a) zwischen den Absorptionsänderungen bei den verschiedenen Wellenlängen und b) zwischen den Absorptionsänderungen und der Sauerstoffbildung zu ergänzen. Im folgenden werden sämtliche bisher aufgefundenen Zusammenhänge aufgeführt.

a) Zusammenhang zwischen den Absorptionsänderungen bei den verschiedenen Wellenlängen

Die Absorptionsänderungen vom Typ 2 sind durch eine maximale negative Absorptionsänderung bei 420 mμ und 475 mμ und eine maximale positive Absorptionsänderung bei 515 mμ gekennzeichnet (siehe

Abb. 2, I. Mitteilung[1]). Diese Absorptionsänderungen wurden durch folgende Reaktionen gedeutet:

$$\overset{\substack{(420\ \mathrm{m}\mu)\\ 475\ \mathrm{m}\mu}}{x} + u \xrightarrow{515\ \mathrm{m}\mu} x' + u' \qquad \tau_{1/2} \leq 10^{-4}\ \mathrm{sec},\ 20\,^{\circ}\mathrm{C} \tag{2a}$$

$$x' + v \rightarrow x + v' \qquad \tau_{1/2} \approx 10^{-2}\ \mathrm{sec},\ 20\,^{\circ}\mathrm{C} \tag{2b}$$

Aus dieser Formulierung geht hervor, daß die Absorptionsänderungen Typ 2 bei 420, 475 und 515 mμ durch die Umwandlung *eines* Stoffes erzeugt werden. Diese Behauptung stützt sich auf den Befund, daß die negativen Absorptionsänderungen bei 420 und 475 mμ unter verschiedensten Versuchsbedingungen den gleichen zeitlichen Verlauf zeigen wie die positiven bei 515 mμ*:

1. Die Absorptionsänderungen zeigen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke bei 475 mμ und 515 mμ denselben Verlauf. Wegen der sehr kleinen Absorptionsänderungen bei 420 mμ ist es in diesem Falle nicht möglich, diese Absorptionsänderungen mit zu einem Vergleich heranzuziehen (§ 13[1]).

2. Die Größe der durch kurze Blitze (10^{-4} sec) erzeugten Absorptionsänderungen ist bei allen drei Wellenlängen von der Temperatur unabhängig (§ 14[1]).

3. Die Abklingdauer wird durch verschiedene Temperaturen bei allen drei Wellenlängen in gleicher Weise beeinflußt (§ 14[1]).

4. Die Abklingdauer zeigt auch in Abhängigkeit von der Vorbelichtung bei allen drei Wellenlängen denselben Gang (§ 16[1]).

Die Ergebnisse dieser Arbeit ergänzen diese Zusammenhänge.

5. Mit zunehmender Blitzdauer werden die Absorptionsänderungen größer; ferner bildet sich bei allen drei Wellenlängen eine 2. Phase aus.

6. Die Temperaturabhängigkeit der 2. Phase ist bei allen drei Wellenlängen dieselbe (Abb. 2, 3).

7. Der Übergang vom Dunkelgleichgewicht in den zweiphasigen Verlauf vollzieht sich bei allen drei Wellenlängen über dieselben Zwischenstufen (Abb. 4).

8. An isolierten Chloroplasten tritt die 2. Phase bei allen drei Wellenlängen nicht mehr auf (§ 4).

Um eine Wiederholung zu vermeiden, ergänzen wir diese Aufstellung durch Resultate, die erst in der III. Mitteilung genauer beschrieben werden.

---

* Für 420 mμ liegen meist nur qualitative Vergleiche mit den Vorgängen bei 475 und 515 mμ vor. Dies wird mit (420 mμ) angedeutet.

9. Durch Extraktion von Chloroplasten mit Wasser kann die Abklingdauer der Absorptionsänderungen bei allen drei Wellenlängen um über eine Größenordnung verlängert werden (von 10^{-2} sec auf 10^{-1} sec, 20 °C).

10. Durch Zusatz von HILL-Reagenzien wird die Abklingdauer bei allen drei Wellenlängen um zwei Größenordnungen verkürzt (auf $5 \cdot 10^{-4}$ sec, 20 °C).

11. Durch Zusatz reduzierter Stoffe (H_2-Dichlorphenol-indophenol) kann man die Absorptionsänderungen bis zu 300 % vergrößern, und zwar wiederum bei allen drei Wellenlängen.

12. Durch Extraktion von Chloroplasten mit Petroläther verschwinden die Absorptionsänderungen. Bei Rückkondensation des Extrakts treten die Absorptionsänderungen bei allen drei Wellenlängen wieder in Erscheinung (siehe Addenda[1]).

Diese Ergebnisse legen es nahe zu folgern, daß die Absorption bei (420) und 475 mμ einem gemeinsamen Stoff x angehört, der sich in x' (Absorption bei 515 mμ) umwandeln läßt [siehe Gl.(2a) und (2b)]. Diese Deutung folgt jedoch nicht zwangsläufig aus den in 1 bis 12 angeführten Zusammenhängen; sie dient nur als Arbeitshypothese, bis sich durch geeignete Versuchsbedingungen nachweisen läßt, daß die Absorptionsänderungen z. B. bei 475 und 515 mμ auch ohne die Begleitung von Absorptionsänderungen bei 420 mμ auftreten können. Bisher liegt aber kein einziger experimenteller Befund dafür vor.

Natürlich kann ein Anteil z. B. der bei 420 mμ beobachteten Absorptionsänderungen einem zweiten von x unabhängigen Stoff angehören. So vermutet DUYSENS[12] aus seinen statischen Untersuchungen bei Dauerbelichtung, daß die Absorptionsänderungen bei 420 mμ einer Redoxreaktion an einem Cytochrom entsprechen. Doch wird an Chlorella bei Blitzlichtanregung die dazugehörige Nebenabsorption bei 550 bis 565 mμ nicht beobachtet; außerdem ist an Cytochromen mit der Absorptionsabnahme bei 420 mμ ein Absorptionszunahme bei 410 mμ verbunden, die an Chloroplasten ebenfalls nicht auftritt (vgl. Abb. 2, I. Mitteilung[1]).

Es erhebt sich die Frage, welchen Stoff man mit x identifizieren kann. Von den uns bekannten Pflanzenpigmenten kann man keinen Stoff ohne weiteres mit x identifizieren, weil kein Pigment eine maximale Absorption bei 420 *und* 475 mμ besitzt (vgl. Tab. 1).

Im Gegensatz zu den Absorptionsänderungen von Typ 1, die einer Chlorophyllreaktion zugeordnet wurden, hat man also für den Typ 2

[12] L. N. M. DUYSENS, Science **121** (1955a) 210.

bisher noch keine Anhaltspunkte über die chemische Konstitution der damit verbundenen Stoffe.

Tabelle 1. *Maxima der Absorption von einigen Farbstoffen in der grünen Pflanzenzelle*

Chlorophyll *a*	~ 430 und ~ 675 mμ
Chlorophyll *b*	~ 475 und ~ 650 mμ
Carotinoide	~ (420), 450 und ~ (480) mμ
Cytochrom *b*	~ 430 und ~ 563 mμ
Cytochrom *c*	~ 420 und ~ 550 mμ
Cytochrom *f*	~ 424 und ~ 555 mμ

In den Addenda der I. Mitteilung[1] wurde berichtet, daß man mit Petroläther den Stoff x oder seinen Reaktionspartner u von den Chloroplasten extrahieren kann. Vielleicht gelingt es auf diesem Wege einen dieser Stoffe chemisch zu identifizieren.

b) Zusammenhang zwischen den Absorptionsänderungen und der Sauerstoffbildung

In der I. Mitteilung[1] wurde durch die Blockierungsversuche gezeigt, daß die Absorptionsänderungen vom Typ 2 mit der Wasserspaltung $(H_2O) \rightarrow (H) + (O)$ in Beziehung stehen (§ 10[1]). Bei genauerer Untersuchung ergab sich außerdem, daß Zusammenhänge bestehen zwischen den Absorptionsänderungen und dem charakteristischen Verlauf der Sauerstoffbildung:

1. Bei einer Blitzdauer von etwa 10^{-4} sec wird bei Bestrahlungsstärken von einigen 10^5 erg/cm² sec eine Sättigung der Absorptionsänderungen erreicht. Bei etwa denselben Versuchsbedingungen erreicht man auch eine Sättigung der pro Blitz erzielten Sauerstoffmenge (§ 13[1]).

2. Die Absorptionsänderungen finden statt in einem Temperaturbereich zwischen 0 °C und + 45 °C. In demselben Temperaturbereich erfolgt auch Sauerstoffbildung (§ 14[1]).

3. Die Größe der während der Blitzlichteinstrahlung erreichten Absorptionsänderungen ist bei kurzen Blitzen ($< 10^{-4}$ sec) zwischen 0 °C und + 30 °C von der Temperatur unabhängig. Die pro Blitz gebildete Sauerstoffmenge ist zwischen 0 °C und 30 °C ebenfalls von der Temperatur unabhängig (§ 14[1]).

4. Die Abklingdauer der Absorptionsänderungen ist von gleicher Größe wie die Dauer der aus Sauerstoffmessungen ermittelten geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen der Photosynthese. Die

Halbwertszeit der Absorptionsänderungen und die der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion sind auch bei verschiedenen Temperaturen miteinander vergleichbar (§ 14[1]).

5. Die Absorptionsänderungen treten bei Blitzlichtabsorption in der Chlorophyllbande >700 mμ nicht mehr auf. Die Sauerstoffbildung findet bei Lichtanregung >700 mμ ebenfalls nicht mehr statt (§ 12[1]).

6. Die Absorptionsänderungen besitzen ein Maximum bei $pH \approx 6$ bis 7. Unterhalb von $pH = 4$ und oberhalb von $pH = 10$ finden keine Absorptionsänderungen mehr statt. — Maximale Sauerstoffbildung erfolgt ebenfalls bei $pH \approx 6$ bis 7. Ebenso beobachtet man unterhalb von $pH = 4$ und oberhalb von $pH = 10$ keine Sauerstoffbildung mehr (§ 15[1]).

Diese Zusammenhänge werden durch die Resultate dieser Mitteilung ergänzt.

7. Mit zunehmender Blitzdauer von 10^{-4} sec bis 10^{-2} sec werden die Absorptionsänderungen um den Faktor 2 bis 3 größer. — Etwa um den gleichen Betrag nimmt auch die pro Blitz gebildete Sauerstoffmenge zu (§ 1).

8. Bei langen Blitzen und Dauerlicht ist die Sättigungsbestrahlungsstärke der Absorptionsänderungen, im Gegensatz zu kurzen Blitzen, von der Temperatur abhängig und bei 25 °C viermal größer als bei 5 °C. Eine entsprechende Temperaturabhängigkeit wurde bei der Sättigungsbestrahlungsstärke der Sauerstoffbildung beobachtet (§ 5).

9. Der zeitliche Verlauf der Absorptionsänderungen bei Dauerbelichtung zeigt in Abhängigkeit von der Vorbelichtung und von dem Oxydationsgehalt der Zellsuspension denselben charakteristischen Verlauf wie der zeitliche Verlauf der Sauerstoffbildung (§ 4).

10. Im Gegensatz zu ganzen Zellen zeigen die Absorptionsänderungen an isolierten Chloroplasten keine Abhängigkeit von der Vorbelichtung und von dem Oxydationsgehalt der Zellsuspension. Die Sauerstoffbildung an Chloroplasten (Hill-Reaktion) ist ebenfalls von der Vorbelichtung und dem Oxydationsgehalt unabhängig (§ 4).

Diese Zusammenhänge können zustande kommen, indem die Absorptionsänderungen vom Typ 2 im Prozeß der Wasserspaltung $(H_2O) \rightarrow (H) + (O)$ zu einer Hauptreaktion gehören, die den charakteristischen Verlauf der ganzen Photosythese bestimmen. Die Ergebnisse können auch bedeuten, daß die Absorptionsänderungen zu einer mit der Haupt-

reaktion gekoppelten Nebenreaktion gehören, in der die Stoffe x und x' — vielleicht als Redoxindikatoren — den Verlauf der Hauptreaktion in allen Einzelheiten widerspiegeln.

In der folgenden III. Mitteilung wird versucht, durch chemische Eingriffe in das Zellsystem die Eigenschaften des mit den Absorptionsänderungen Typ 2 verbundenen Stoffes x bzw. x' genauer zu bestimmen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für personelle und sachliche Unterstützung der Arbeit.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg an der Lahn

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 299–306 (1959)

Das Relaxationszeitspektrum der chemischen Gleichgewichtseinstellung in wäßrigen Lösungen von Berylliumsulfat

Von

H. Diebler und M. Eigen

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 5. 2. 59)

Es werden Relaxationsmessungen am System $BeSO_4$ in wäßriger Lösung beschrieben. Eine Analyse des Relaxationszeitspektrums gibt Auskunft über die Kinetik der stufenförmigen Dissoziation sowie der relativ komplexen Hydrolysereaktionen des Elektrolyten.

Untersuchungen der Ultraschallabsorption wäßriger Lösungen verschiedener Metallsulfate hatten zur Annahme eines mehrstufigen Mechanismus der Rekombination bzw. Dissoziation des Elektrolyten nach dem Schema:

$$Me^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$\underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} \left[Me^{2+} O\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} SO_4^{2-} \right] \underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\rightleftharpoons}} \left[Me^{2+} O\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} SO_4^{2-} \right] \underset{k_{43}}{\overset{k_{34}}{\rightleftharpoons}} [MeSO_4]^* \quad (\mathrm{I})$$

geführt[1,2]. Dieser Mechanismus kann heute auf Grund der Ergebnisse quantitativer Untersuchungen[3] als weitgehend gesichert gelten. Der

* Es handelt sich bei allen Stufen um Aquokomplexe; die letzte Stufe ist dadurch ausgezeichnet, daß sich zwischen den Reaktionspartnern keine H_2O-Molekel mehr befindet. Die restlichen Koordinationsstellen von Me und SO_4 sind jeweils mit H_2O-Molekeln besetzt.

[1] M. Eigen, G. Kurtze und K. Tamm, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 103.

[2] K. Tamm, G. Kurtze und R. Kaiser, Acustica [Zürich] **3** (1953) 33; **4** (1954) 380.

[3] M. Eigen und K. Tamm, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. (1959) im Druck.

erste Schritt im Reaktionsschema (I) entspricht im wesentlichen der Relaxation der Ionenwolke. Theoretische Überlegungen[3] ergeben für Konzentrationen $c_0 > 0{,}1$ mol/l einen Zeitmittelwert $\bar{\tau}_1 < 10^{-9}$ sec. (Es handelt sich hier um ein kontinuierliches Spektrum der diffusionsbestimmten Vorgänge.) Auch der nächste Schritt der Umwandlungen zwischen den verschiedenen Hydratstufen erfolgt sehr schnell ($\tau_2 \approx 10^{-9}$ sec), und zwar für alle untersuchten Elektrolyte nahezu übereinstimmend (Hochfrequenz-Maximum der Schallabsorption). Die Umwandlung in der letzten Stufe (d. h. der Ersatz einer H_2O-Molekel der

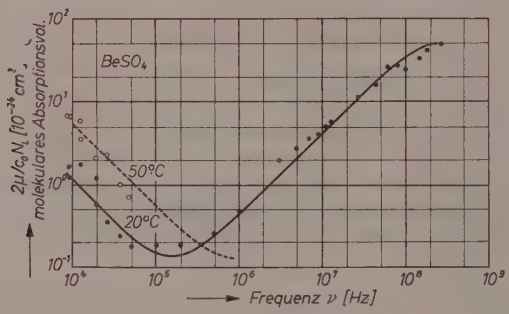


Abb. 1. Frequenzabhängigkeit der Schallabsorption von $BeSO_4$ in wäßriger Lösung nach K. Tamm und G. Kurtze[2]. (Hinsichtlich der Definition des molekularen Absorptionsvolumens vgl. Zit. 3.) Die (konzentrationsunabhängigen) Meßwerte wurden an 0,1 bis 1 molaren Lösungen erhalten

inneren Koordinationsschale durch ein SO_4^{--}Ion) verläuft dagegen langsamer, mit einer für das jeweilige Kation sehr spezifischen Geschwindigkeit (Beispiel: $MgSO_4$:$\tau_3 \approx 10^{-6}$ sec). Auf Grund dieser Befunde war für das $BeSO_4$ eine relativ lange Relaxationszeit τ_3 zu erwarten. Tatsächlich liegt das zugehörige Maximum der Schallabsorption bereits außerhalb des einer Messung zugänglichen Frequenzbereichs und konnte daher nicht bestimmt werden. Jedoch weist der Anstieg der Schallabsorption bei kleinen Frequenzen eindeutig auf das Vorhandensein eines entsprechenden Relaxationseffektes hin (vgl. Abb. 1).

Mit Hilfe der kürzlich beschriebenen Temperatursprungmethode[4] läßt sich dieser Effekt direkt messen. Untersuchungen wurden an 0,2 molaren $BeSO_4$-Lösungen durchgeführt.

---

[4] G. Czerlinski und M. Eigen, Angew. Chem. **70** (1958) 629; Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. (1959) im Druck.

Infolge teilweiser Hydrolyse (s.u.) reagieren diese Lösungen sauer ($pH \approx 2{,}5$). Dadurch ist es möglich, die Reaktionsfolge der Sulfatdissoziation (I) an ein pH-Indikator-Gleichgewicht anzukoppeln und so spektralphotometrischen Beobachtungen zugänglich zu machen.

Die gemessene Absorptionsänderung des relaxierenden Anteils ist relativ gering. Das Gleichgewicht der letzten Stufe des Reaktionsschemas (I) liegt — wie bei anderen Metallsulfaten — weitgehend auf der linken Seite; daraus resultiert ein ungünstiges Übertragungsverhältnis der Gleichgewichtsverschiebung auf den Indikator.

Als Mittelwert aus mehreren Einzelmessungen ergab sich für die Relaxationszeit τ_3: $8(\pm 2) \cdot 10^{-4}$ sec. Daraus folgt eine Geschwindigkeitskonstante k_{43} von $1{,}3 \cdot 10^3\ \mathrm{sec}^{-1}$. Für k_{34} läßt sich die Größenordnung $10^2\ \mathrm{sec}^{-1}$ abschätzen (vgl. hierzu Zit. 3)*.

Bei Versuchen, die unter Variation des pH-Wertes durchgeführt wurden, ließen sich mit Sicherheit zwei weitere Relaxationseffekte (τ' und τ'') im schwächer sauren Gebiet (pH 3 bis 4,5) nachweisen (siehe Abb. 2). Beide Zeitkonstanten zeigten eine deutliche Ab-

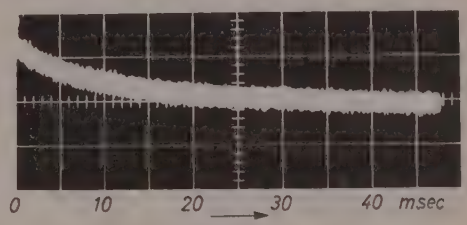


Abb. 2a.

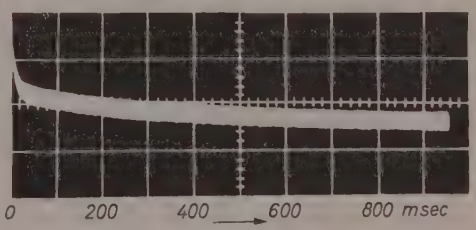


Abb. 2b.

Abb. 2. Oszillogramme der zeitlichen Absorptionsänderung als Folge der sprungartigen Gleichgewichtsverschiebung (T-Sprung); a) Zeitauslenkung 5 msec/cm (Relaxationszeit τ'); b) Zeitauslenkung 100 msec/cm (Relaxationszeit τ''). Der Sprung erfolgt an der Stelle 0 innerhalb von 20 μsec. Die erste sprungartige Absorptionsänderung umfaßt alle Reaktionen mit Zeitkonstanten $< 20\ \mu$sec

* Dieses Ergebnis konnte inzwischen auch von H. Strehlow und M. Becker mit Hilfe von Drucksprung-Relaxationsmessungen im wesentlichen bestätigt werden (Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. im Druck). Die Umwandlung in der letzten Stufe kann im Falle des Berylliumions auch über Hydrolysezwischenstufen verlaufen, da die Wasserspaltung hinreichend schnell erfolgt. Mithin ist eine geringfügige pH-Abhängigkeit von k_{34} und k_{43} (Zunahme in weniger saurer Lösung) nicht auszuschließen (vgl. Zit. 1).

Tabelle 1

Einwaage (mol/l) an $BeSO_4$	$NaOH$	pH	τ' (ms)	τ'' (ms)
0,055	0,011	3,5	34	~1000
0,11	0,03	3,5	15	530
0,22	0,09	3,5	8	260
0,22	0,04	3,1	12	~ 350
0,22	0,09	3,5	8	260
0,22	0,17	4,1	18	130

hängigkeit von der H^+- wie auch der Be-Einwaage-Konzentration (siehe Tab. 1).

Diese Relaxationserscheinungen müssen auf Hydrolysevorgänge zurückgeführt werden. Hierfür spricht u. a. auch die Tatsache, daß ähnliche Effekte — wenn auch intensitäts- und pH-verschoben — in $Be(NO_3)_2$-Lösungen beobachtbar sind ($\tau' \approx 1{,}5$ ms; $\tau'' \approx 75$ ms bei $pH = 5{,}5$ und $c_0 = 0{,}22$ mol/l). Der eindeutig nachweisbare Einfluß der verschiedenen Ionenarten (H^+, Be^{++}, wie auch SO_4^{--}) weist darauf hin, daß es sich um komplexe Reaktionen unter gleichzeitiger Beteiligung mehrerer Partner handeln muß. Eine quantitative Auswertung ist hier nicht so einfach durchführbar wie bei den oben genannten Effekten der Komplexbildung $MeSO_4$; jedoch soll der Versuch einer qualitativen Deutung im folgenden unternommen werden.

Verschiedene Autoren[5,6,7] haben bereits darauf hingewiesen, daß die Hydrolyse wäßriger Be-Salz-Lösungen nicht durch die einfache Reaktionsgleichung:

$$Be^{2+} + H_2O \rightleftharpoons BeOH^+ + H^+ \qquad \text{(II)}$$

dargestellt werden kann, sondern daß sich weitere Umwandlungen anschließen. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um die Bildung von Zwei- oder Mehrkernkomplexen der Form $Be_nOH_m^{(2n-m)+}$. Nach G. MATTOCK[8] lassen sich bei Berücksichtigung aller möglichen Gleich-

[5] N. V. SIDGWICK und N. B. LEWIS, J. chem. Soc. [London] **128** (1926) 1287.

[6] M. PRYTZ, Z. anorg. Chem. **180** (1929) 355.

[7] J. BJERRUM, „Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions", P. Haase and Son, Kopenhagen 1941, S. 176.

[8] G. MATTOCK, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 4835.

gewichte aus den Titrationskurven zwei Massenwirkungskonstanten berechnen, und zwar die der einfachen Hydrolyse nach Gl. (II):

$$K_{\mathrm{II}} = \frac{[BeOH^+]\,[H^+]}{[Be^{2+}]} \text{ und die Konstante } K_{\mathrm{III}} = \frac{[Be_2OH^{3+}]\,[H^+]}{[Be^{2+}]^2}$$

des von J. Bjerrum[7] vorgeschlagenen Gleichgewichts:

$$Be^{++} + BeOH^+ \rightleftharpoons Be_2OH^{3+}. \qquad \text{(III)}$$

Es wurden die Werte $K_{\mathrm{II}} = 3 \cdot 10^{-7}$ mol/l und $K_{\mathrm{III}} = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l gefunden. Hieraus folgt, daß bei pH 3,5 (u. $c_0 = 0{,}2$ mol/l) die Komplexe $BeOH^+$ und Be_2OH^{3+} gegenüber Be^{2+} in nur geringer Konzentration vorliegen $\left(\frac{[BeOH^+]}{[Be^{2+}]} \approx 10^{-3}, \frac{[Be_2OH^{3+}]}{[Be^{2+}]} < 2 \cdot 10^{-2}\right)$. Die Menge der zur Erzielung von pH 3,5 zugesetzten Natronlauge überschreitet bei weitem die aus den Konstanten K_{II} und K_{III} zu berechnenden Werte, so daß notwendigerweise ein beträchtlicher Anteil des Berylliums in Form höherer Komplexe, z. B. als $Be_2(OH)_2^{2+}$, vorliegen muß.

Bei den relativ niedrigen pH-Werten von 3 bis 4,5 sollten andererseits Mehrkernkomplexe wesentlich höherer Kettenlänge in nennenswerter Konzentration nicht vorliegen. Es werden versuchsweise folgende Reaktionsmechanismen angenommen (vgl. Zit. 6):

a) $$Be^{2+} + H_2O \underset{k_{ba}}{\overset{k_{ab}}{\rightleftharpoons}} BeOH^+ + H^+$$

b) $$2\,BeOH^+ \underset{k_{cb}}{\overset{k_{bc}}{\rightleftharpoons}} \left[\begin{array}{ccc} & H & \\ & O & \\ Be & & Be \\ & O & \\ & H & \end{array}\right]^{2+} \qquad \text{(IV)}$$

c) $$\left[\begin{array}{ccc} & H & \\ & O & \\ Be & & Be \\ & O & \\ & H & \end{array}\right]^{2+} \underset{k_{dc}}{\overset{k_{cd}}{\rightleftharpoons}} [Be - O - Be]^{2+} + H_2O$$

bzw.:

α) $$Be^{2+} + H_2O \underset{k_{\beta\alpha}}{\overset{k_{\alpha\beta}}{\rightleftharpoons}} BeOH^+ + H^+$$

β) $$Be^{2+} + SO_4^{2-} \underset{k_{\gamma\beta}}{\overset{k_{\beta\gamma}}{\rightleftharpoons}} [BeSO_4] \qquad \text{(V)}$$

γ) $$[BeSO_4] + BeOH^+ \underset{k_{\delta\gamma}}{\overset{k_{\gamma\delta}}{\rightleftharpoons}} \left[\begin{array}{ccc} & SO_4 & \\ Be & & Be \\ & O & \\ & H & \end{array}\right]^{+}$$

wobei in beiden Fällen Parallelreaktionen über die Zwischenstufe Be_2OH^{3+} auftreten können.

Das Gleichgewicht der für (IV) und (V) identischen ersten Stufe stellt sich nach allgemeinen Erfahrungen über protolytische Reaktionen sehr schnell ein: τ_a bzw. $\tau_\alpha = [k_{ab} + k_{ba}\, c_{H^+}]^{-1} \approx 10^{-6} - 10^{-7}$ sec für $c_{H^+} = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l. τ_b und τ_c sollten dagegen wesentlich größere Werte besitzen. Berücksichtigt man zunächst nur das Reaktionsschema (IV), so erhält man — unter der Bedingung $k_{ab}/k_{ba} \ll C_{Be\,OH^+}$ — aus den linearisierten Geschwindigkeitsgleichungen für τ_b die Beziehung:

$$\tau_b = \left[k_{cb} + 4 k_{bc} \frac{C^2_{Be\,OH^+}}{C_{H^+} + C_{Be\,OH^+}}\right]^{-1}. \tag{1}$$

Da bei den in Tab. 1 genannten Einwaage-Konzentrationen der überwiegende Anteil des Berylliums in Form der im Reaktionsschema I aufgeführten Hydratkomplexe vorliegt, ist es wahrscheinlich, daß diese anstelle von Be^{++} bzw. ihre Hydroxoverbindungen anstelle von $BeOH^+$ sehr wesentlich an den Reaktionen beteiligt sind und so auch für das Reaktionsschema IV einen gewissen SO_4^{2-}-Einfluß verständlich machen.

Der Einfluß der allgemeinen interionischen Wechselwirkungen ist unter den gegebenen Bedingungen so unspezifisch, daß er bei den folgenden qualitativen Betrachtungen nicht explizit berücksichtigt zu werden braucht.

Für eine Deutung der Ergebnisse ist das gleichartige Verhalten von τ' und τ'' gegenüber einer Änderung der $BeSO_4$-Einwaagekonzentration (praktisch lineare Abhängigkeit der Größen $1/\tau$) wesentlich. Eine solche Abhängigkeit ist in Übereinstimmung sowohl mit τ_b nach Gl. (1) ($c_{Be\,OH} \sim \sqrt{c_0}$), als auch mit der für V_γ gültigen Beziehung, in die c_{BeSO_4} ($\sim c_0$) als wesentliche Konzentrationsgröße eingeht. Die pH-Abhängigkeit besitzt oberhalb pH 3,5 für τ' und τ'' verschiedenes Vorzeichen. Die Abnahme von τ'' mit steigendem pH-Wert wird durch τ_b relativ gut wiedergegeben. Somit kann nur diese Größe dem Reaktionsschema IV zugeordnet werden. Das gegensätzliche Verhalten von τ' läßt sich dagegen recht gut durch die Abnahme von c_{BeSO_4} mit steigendem pH-Wert erklären. (Da die Konzentration der Hydroxoverbindungen zunimmt, kann τ' nicht dem Schema IV zugeordnet werden; dagegen nimmt c_{BeSO_4} ab, sobald die $NaOH$-Zugabe die Größenordnung der Be-Einwaage-Konzentration erreicht.) τ' läßt sich

somit dem Reaktionsschema V zuordnen. Der beobachtete (geringfügige) Wiederanstieg von τ' unterhalb pH 3,5 ist möglicherweise auf eine Basenkatalyse der Reaktion V_γ zurückzuführen (vgl. auch Fußnote S. 301).

Eine quantitative Auswertung wird dadurch erschwert, daß die Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Stufen (insbesondere bei Beteiligung von SO_4^{2-}) größtenteils nicht bekannt sind. Dagegen dürften die qualitativen Schlußfolgerungen hinreichend gerechtfertigt sein. Höhere Komplexe (Be_nOH_m mit $n, m > 2$) sollten für eine Beschreibung der Relaxationseffekte nicht in Frage kommen, da sie eine zu starke (nicht beobachtete) Konzentrationsabhängigkeit erfordern würden.

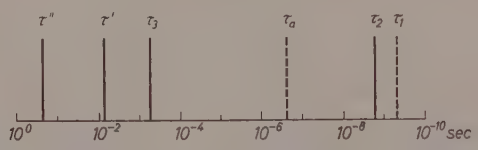


Abb. 3. Relaxationszeitspektrum der Gleichgewichtseinstellung in 0,2 molarer $BeSO_4$-Lösung bei pH 3,5

Eine zusammenfassende Darstellung der experimentellen Ergebnisse vermittelt Abb. 3. Hier sind die verschiedenen Relaxationszeiten der chemischen Umwandlungen in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Der Wert τ_2 wurde mit Hilfe der Schallabsorptionsmethode, die Zeiten τ_3, τ' und τ'' mit Hilfe des T-Sprung-Verfahrens gemessen. Aus den bekannten Beziehungen für diffusionsbestimmte Vorgänge ließen sich ferner die Konstanten τ_1 (Relaxation der Ionenwolke) und τ_α (Hydrolyse, Rekombination mit H^+) berechnen. Diese Relaxationseffekte konnten im Experiment bisher nur qualitativ nachgewiesen werden, sind aber auf Grund der vorliegenden Erfahrungen über diffusionsbestimmte Vorgänge (insbesondere protolytische Reaktionen) hinreichend festgelegt. Aus den Experimenten folgt weiterhin mit Sicherheit, daß τ_2 und τ_3 (und natürlich τ_1) dem Reaktionsschema (I) des $BeSO_4$-Dissoziationsgleichgewichts zuzuordnen sind; für diese Konstanten gelingt eine quantitative Interpretation (vgl. Zit. 3). In τ_b und τ_γ (sowie in τ_α) gelangen dagegen hydrolytische Vorgänge nach Art des Reaktionsschemas (IV) bzw. (V) zum Ausdruck.

Das auf diese Weise gewonnene Relaxationszeitspektrum vermittelt einen anschaulichen Eindruck von der Vielzahl der in einem — scheinbar so einfachen — System wie $BeSO_4$ in wäßriger Lösung möglichen Reaktionen. Dabei erhebt diese Zusammenstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Unter anderen Bedingungen — insbesondere in stärker alkalischen Lösungen — wird man mit dem Auftreten weiterer Relaxationseffekte zu rechnen haben, die höher aggregierten Komplexen zuzuordnen sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 307–312 (1959)

Massenspektrometrische Untersuchung photochemischer Primärprozesse mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle

Von

H. D. Beckey und W. Groth

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 9. 2. 59)

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß eine Feldemissions-Ionenquelle zur massenspektrometrischen Untersuchung kurzlebiger Primärprodukte photochemischer Reaktionen sehr geeignet ist. Der Grund liegt in der Einfachheit der Feldemissions-Massenspektren im Vergleich zu den Elektronenstoß-Massenspektren. Als Beispiel wurde die photochemische Zersetzung des Acetons untersucht.

Der Nachweis kurzlebiger Primärprodukte photochemischer Reaktionen ist grundsätzlich mit einem Massenspektrometer konventioneller Bauart durchführbar. Praktisch entstehen jedoch bei der Benutzung von Elektronenstoß-Ionenquellen erhebliche Schwierigkeiten wegen der fast immer äußerst geringen Konzentration der primären Photoradikale und der Überlagerung von Molekülbruchstück-Ionen in hoher Konzentration, die durch Elektronenstoß entstehen und unter Umständen die gleiche Masse wie die nachzuweisenden Photoradikale haben. Selbst bei organischen Molekülen mit großem Absorptionsschnitt bei $\lambda \approx 2500$ Å ist wegen des niedrigen Druckes in der Ionenquelle (etwa 10^{-3} Torr) die Lichtabsorption sehr gering. Da fernerhin auf dem Wege zwischen der Absorptionszelle und dem Ionisierungsraum des Massenspektrometers ein großer Teil der primär gebildeten Radikale abreagiert, beträgt deren Konzentration in der Ionisierungszone höchstens 10^{-4} derjenigen der Muttermoleküle. Ein massenspektrometrischer Nachweis von primären Radikalen aus unsensibilisierten, photochemischen Reaktionen ist daher bisher noch nicht

gelungen. Eine Ausnahme bilden Untersuchungen, bei denen sehr hohe Radikalkonzentrationen durch Blitzphotolyse erzeugt wurden[1] und Experimente, bei denen durch sehr energiereiche Lichtquanten außer der Dissoziation eine gleichzeitige Ionisation der Moleküle hervorgerufen wird[2,3] (letztere sind bisher auf sehr wenige Fälle beschränkt).

Zum massenspektrometrischen Nachweis von primären Photoradikalen unter Verwendung von Elektronenstoß-Ionenquellen war es erforderlich, die Radikalkonzentrationen durch Sensibilisierung der photochemischen Reaktionen mit Quecksilber erheblich zu erhöhen. Dieser Weg wurde von Lossing und Mitarbeitern erfolgreich beschritten[4].

Bei Verwendung einer Feldemissions-Ionenquelle entfällt der Nachteil der Elektronenstoß-Ionenquellen, daß die sehr kleine Konzentration von Photoradikalen von einer sehr großen Konzentration von Elektronenstoßradikalen überlagert wird. Zum Beispiel findet man im Feldemissions-Massenspektrum des Acetons praktisch nur die Masse 58 des Muttermoleküls und ein schwächeres Maximum auf der Masse 59, während das Elektronenstoß-Massenspektrum 19 Maxima von vergleichbarer Größe aufweist[5].

Um die Anwendbarkeit der Feldemissions-Ionenquelle für den Nachweis photochemischer Primärprodukte aufzuzeigen, wurde eine photochemische Reaktion untersucht, deren Reaktionsmechanismus bereits weitgehend aufgeklärt ist: die photochemische Zersetzung von Aceton. Bei der Untersuchung des Acetons ist der Vorteil der Feldemissions-Ionenquelle besonders augenfällig, denn im Elektronenstoß-Massenspektrum erscheint ohne Belichtung die Masse 43 des CH_3CO-Radikals, welches man als Primärprodukt der photochemischen Zersetzung nachweisen möchte, mit einer viermal größeren Intensität als das Muttermolekül, während im Feldemissionsmassenspektrum ohne

---

[1] G. B. Kistiakowsky und P. H. Kydd, J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 4825.

[2] H. Hurzeler, M. G. Inghram und J. D. Morrison, J. chem. Physics **27** (1957) 313.

[3] R. F. Herzog und F. F. Marmo, J. chem. Physics **27** (1957) 1202.

[4] a) F. P. Lossing, D. G. H. Marshden und J. B. Farmer, Canad. J. Chem. **34** (1956) 701; b) F. P. Lossing, Canad. J. Chem. **35** (1957) 305; c) J. Collin und F. P. Lossing, Canad. J. Chem. **35** (1957) 778.

[5] M. G. Inghram und R. Gomer, Z. Naturforsch. **10a** (1955) 863. — R. Gomer und M. G. Inghram, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 500 wiesen auf die Möglichkeit hin, Photoradikale mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle nachzuweisen.

Belichtung die Masse 43 nur mit einer Intensität von $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ derjenigen des Muttermoleküls auftritt. Es gelang daher, die mit einer Quecksilberniederdrucklampe erzeugten Primärradikale einer nichtsensibilisierten photochemischen Reaktion nachzuweisen.

Die Apparatur

Es wurde die von dem einen von uns entwickelte Feldemissions-Ionenquelle benutzt, die an anderer Stelle ausführlich beschrieben wurde[6]. Als intensive UV-Lichtquelle wurde die von Lossing u. Mitarbeitern angegebene Quecksilberniederdrucklampe benutzt, die im Wellenlängenbereich von 2537 Å maximal 10^{19} Quanten/sec aussendet. Die Lampe ist aus Quarz angefertigt und besitzt zwei mit Quecksilber gefüllte, wassergekühlte Elektroden; die Entladung brennt im Innern eines doppelwandigen Hohlzylinders, der durch 4 Querwände so unterteilt ist, daß die Entladung im Zickzack in dem Hohlzylinder entlanggeführt wird. Dies führt zu einer sehr guten Ausnutzung der Strahlung. Das zylindrische Entladungsgefäß umschließt ein Quarzrohr, durch welches das zu belichtende Gas hindurchgeführt wird. Das in dem Quarzrohr belichtete Gas von etwa 10^{-3} Torr Druck strömt durch einen 14 cm langen Quarz-Pyrex-Schachtelhalm in die Feldemissions-Ionenquelle aus Kovarglas. Fremdgase von höherem Druck wurden dem Aceton nicht zugefügt. Es werden z. Z. Versuche vorbereitet, bei denen die Entfernung zwischen der Belichtungszone und der Ionenquelle verringert und dem Acetondampf von 10^{-3} Torr Helium von etwa 10 Torr als Trägergas zugesetzt wird, wobei nur ein kleiner Teil des belichteten Gases durch eine enge Oeffnung in die Ionenquelle gelangt. Auf diese Weise sollen die Sekundärreaktionen der primär gebildeten Radikale vermindert werden.

Ergebnis und Diskussion

Zunächst wurde die nichtsensibilisierte photochemische Zersetzung des Acetons untersucht. Ohne Belichtung betrug die Intensität des durch Sekundärprozesse in der Feldemissions-Ionenquelle entstehenden CH_3CO^+-Peaks nur $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ derjenigen des $CH_3COCH_3^+$-Peaks. Bei Belichtung des Acetons stieg die relative Intensität des CH_3CO^+-Peaks um den Faktor 4 auf $1{,}4 \cdot 10^{-3}$. Der Nachweis der im Primärprozeß der Photolyse entstehenden Acetylradikale war somit gelungen. Die gleichzeitig entsprechend der Reaktion

$$CH_3COCH_3 + h\nu \rightarrow CH_3CO + CH_3 \qquad (1)$$

---

[6] H. D. Beckey, IV. internat. Kongreß f. Elektronenmikroskopie, Berlin 1958, Springer-Verlag, im Druck.

entstehenden CH_3-Radikale konnten jedoch bei der unsensibilisierten Reaktion nicht nachgewiesen werden, weil die zur Feldionisierung von CH_3-Radikalen erforderliche Feldstärke vermutlich wesentlich höher als die zum Nachweis des CH_3CO-Radikals angewendete Feldstärke ist.

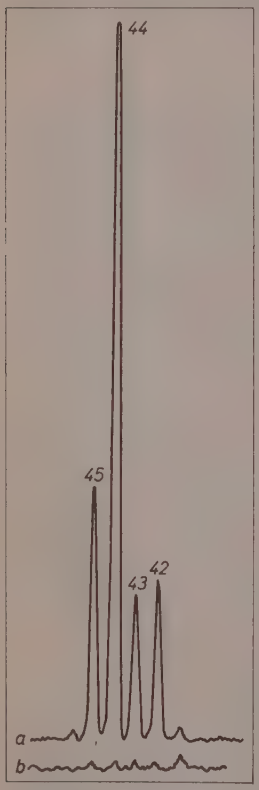


Abb. 1. Feldemissions-Massenspektrum des Acetons im Massenbereich 40 bis 47.
a) Mit Belichtung, 2537 Å, b) ohne Belichtung

Um auch die CH_3-Radikale nachweisen zu können, mußte deren Konzentration erheblich gesteigert werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß die photochemische Primärreaktion der Zersetzung des Acetons durch Quecksilberdampf sensibilisiert wurde. Es ist bekannt[7], daß der Mechanismus der photochemischen Acetonzersetzung durch die Quecksilbersensibilisierung kaum geändert wird, lediglich die Zersetzungsgeschwindigkeit wird vergrößert; die Produkte der Primärreaktion sind die gleichen wie bei der unsensibilisierten Reaktion. Die Sensibilisierung wurde so durchgeführt, daß das Aceton vor der Bestrahlung mit der Resonanzwellenlänge des Quecksilbers durch ein auf 50 °C erwärmtes U-Rohr, in dem sich etwas Quecksilber befand, hindurchströmte und sich so mit Quecksilberdampf sättigte.

Aus dem Intensitätsabfall des Aceton-Peaks bei Belichtung konnte geschlossen werden, daß etwa 50 % des Acetons zersetzt wurden. Die Intensität des CH_3CO^+-Peaks (Masse 43) war um etwa einen Faktor 10 gegenüber der unsensibilisierten Reaktion erhöht. Außer der Masse 43 erschienen bei Belichtung im Massenspektrum intensive Peaks auf den Massen 42, 44 und 45 (Abb. 1). Die Masse 42 kann nur dem Keten, die Masse 44 mit großer Wahrscheinlichkeit dem Acetaldehyd zugeordnet werden. Die Masse 45 entsteht durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms an ein Acetaldehydion an der Feldemissionsspitze.

[7] E. W. R. Steacie und B. de B. Darwent, J. chem. Physics **16** (1948) 230.

Keten wird nicht bei der unsensibilisierten Photolyse von Aceton, wohl aber bei der sensibilisierten Photolyse gebildet. LOSSING[4b] nimmt an, daß das Keten durch Stöße zwischen angeregten Quecksilberatomen und Acetylradikalen entsteht:

$$CH_3CO + Hg^* \rightarrow CH_2 = CO + H + Hg. \tag{2}$$

Da bei seinen Untersuchungen kein Acetaldehyd gefunden wurde, schloß er die Reaktion

$$2\,CH_3CO \rightarrow CH_2 = CO + CH_3COH \tag{3}$$

aus.

Wegen der großen Keten- und Acetaldehydkonzentrationen, die bei unseren Versuchen gefunden wurden, müssen wir jedoch annehmen, daß unter unseren Versuchsbedingungen entweder die Reaktion (3) eine wesentliche Rolle spielt, oder daß durch Anlagerung von Wasserstoffatomen an Acetylradikale Acetaldehyd entsteht. Der Grund dafür, daß in den zahlreichen Untersuchungen über die sensibilisierte Photolyse des Acetons kein Acetaldehyd nachgewiesen wurde, liegt vermutlich darin, daß diese Versuche entweder bei höheren Drucken (etwa 100 Torr), oder bei Drucken von etwa 10^{-3} Torr unter Zusatz eines Trägergases von etwa 10 Torr durchgeführt wurden. In beiden Fällen ist der relative Anteil der Wandreaktionen bedeutend kleiner als bei unseren Versuchen (Druck des Acetondampfes etwa 10^{-3} Torr, kein Trägergas). Versuche zur Überprüfung des Einflusses der Wandbeschaffenheit und von Fremdgaszusätzen sind in Vorbereitung.

Grundsätzlich können die Ionen der Masse 44 auch dem CO_2 zugeordnet werden, das bei Sauerstoffzusatz entsprechend der Reaktion

$$CH_3CO + O_2 \rightarrow CO_2 + CH_3O \tag{4}$$

entstehen kann[8].

Der Anteil des CO_2 an den Ionen der Masse 44 kann jedoch nur sehr gering sein, da 1. der O_2-Partialdruck bei unseren Versuchen höchstens 10^{-6} Torr betrug, 2. Versuche mit O_2-Zusatz nur eine ganz geringfügige Erhöhung des Peaks der Masse 44 verursachten und 3. die Nachweisempfindlichkeit für CO_2 um etwa einen Faktor 50 geringer als die für Acetaldehyd unter gleichen Bedingungen ist. Eine Abschätzung der maximalen Konzentration des nach Gl. (4) entstehenden CO_2 führt zu einer Intensität der CO_2^+-Ionen, die nur einen kleinen Bruchteil der gemessenen Intensität der Ionen mit der Masse 44 beträgt.

[8] Siehe z.B. F. B. MARCOTTE und W. A. NOYES, Discuss. Faraday Soc. **10** (1951) 236.

Das Auftreten eines Peaks auf der Masse 45 wurde durch die Anlagerung eines Wasserstoffatoms an das Acetaldehyd-Ion in der Feldemissions-Ionenquelle verursacht (eine ausführliche Begründung der Entstehung von Ionen-Addukten in Feldemissionsionenquellen wurde an anderer Stelle gegeben[6]). Durch Anlagerung von Wasserstoffatomen an Ketenionen entstehen Ionen der Masse 43; durch Aufnahme des Feldemissions-Massenspektrums des reinen Ketens wurde sichergestellt, daß die relative Intensität der Ionen der Masse 43 wesentlich geringer ist als diejenige der bei der Photolyse des Acetons nachgewiesenen CH_3CO-Radikal-Ionen.

Die bei der sensibilisierten Photolyse primär entstehenden CH_3-Radikale konnten einwandfrei nachgewiesen werden. Das CH_3-Ion verhält sich in der Feldemissions-Ionenquelle ähnlich wie das NO^+-Ion oder andere Ionen, die nur gepaarte Elektronen besitzen[6], d.h. es besitzt nur eine sehr geringe Tendenz, durch Reaktion mit wasserstoffhaltigen Substanzen an der Emissionsspitze ein Wasserstoffatom anzulagern. Im Massenspektrum konnten keine CH_4^+-Ionen nachgewiesen werden. Trotzdem ist es anzunehmen, daß eine geringe Menge Methan gebildet wurde:

$$CH_3 + CH_3COCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3COCH_2 \tag{5}$$

$$CH_3 + CH_3COCH_2 \rightarrow CH_3COC_2H_6, \tag{6}$$

denn es wurde eine kleine Menge Methyl-Äthylketon im Massenspektrum nachgewiesen. Daß keine äquivalente Menge Methan gefunden wurde, liegt daran, daß die Nachweisempfindlichkeit des Feldemissions-Massenspektrometers für Methan wesentlich niedriger als für Methyl-Äthylketon ist. Infolge der Reaktion (6) war die Konzentration der Acetonylradikale bis unter die Nachweisgrenze gesunken.

Da die Wandreaktionen bei unserer Untersuchung eine wesentliche Rolle spielten, reagierte der größte Teil der Methylradikale durch Rekombination an der Wand zu Äthan ab. Kohlenmonoxyd wurde als Zersetzungsprodukt der Acetylradikale nachgewiesen. Eine geringe Menge Diacetyl konnte als Rekombinationsprodukt der Acetylradikale nachgewiesen werden.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Benutzung von Feldemissions-Ionenquellen zur Untersuchung photochemischer Primärprozesse erfolgversprechend zu sein scheint. Für quantitative Messungen muß die Konstanz der Feldemissions-Ionenströme verbessert werden.

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 313—331 (1959)

Über einige Beobachtungen bei der Diffusion im System Gold–Silber

Von

VOLKER RUTH

Mit 22 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 12. 2. 59)

Zusammenfassung

Es wird über Messungen des KIRKENDALL-Effektes, der Dimensionsänderungen des gesamten Probenkörpers sowie des Wachstums von Wulst und Einschnürung an der äußeren Oberfläche der Diffusionszone am System Gold—Silber berichtet. Alle erwähnten Begleiterscheinungen der Diffusion zeigen die gleiche Temperaturabhängigkeit. Diese läßt sich durch eine Exponentialfunktion beschreiben, deren charakteristische Energiegröße gleich der halben scheinbaren Aktivierungsenergie der Diffusion ist.

Einige Nebenerscheinungen wurden mikrophotographisch beobachtet: die Wulst- und Einschnürungsbildung, auf der Seite der silberreicheren Legierung die Ausbildung von kristallin geformten Löchern und von „Kanälchen", auf der Seite der goldreicheren Legierung die Entstehung von Rissen längs der Korngrenzen und von Auswüchsen. Ferner konnte in der Diffusionszone eine ausgeprägte Riffelbildung und eine Erhöhung der Sintergeschwindigkeit festgestellt werden.

1947 beobachteten SMIGELSKAS und KIRKENDALL am System *Cu*-α-Messing, daß bei der Diffusion die Trennebene in Richtung auf die zinkreiche Legierung wandert[1]. Diese Wanderung gehorchte einem parabolischen Zeitgesetz. DARKEN konnte die Wanderung der Markierungen durch Einführung individueller Diffusionskoeffizienten beschreiben[2]. SEITZ wies jedoch darauf hin, daß man bei der Betrachtung des KIRKENDALL-Effektes neben der Diffusion die Beteiligung des plastischen Flusses nicht außer acht lassen dürfe[3]. In unserem Institut

[1] A. D. SMIGELSKAS und E. O. KIRKENDALL, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. **171** (1947) 130.

[2] L. S. DARKEN, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. **175** (1948) 184.

[3] F. SEITZ, Physic. Rev. **74** (1948) 1513; Acta Crystallogr. **3** (1950) 355; Acta Met. **1** (1953) 355.

hat W. KARGER die KIRKENDALL-Wanderung kontinuierlich beobachtet[4]. Diese und die Dimensionsänderung der gesamten Probe

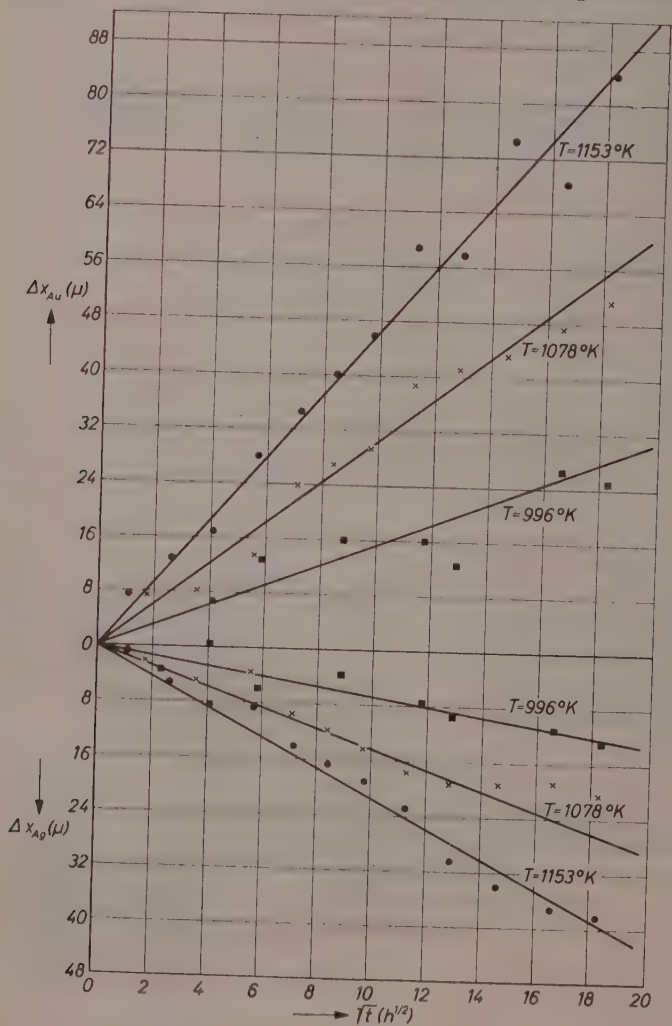


Abb. 1. Dimensionsänderungen der beiden aneinandergeschweißten Blöcke (in Diffusionsrichtung)

[4] W. KARGER, Z. physik. Chem. Neue Folge 7 (1956) 119; 12 (1957) 8; 14 (1958) 88.

verlaufen unstetig. Nach diesen Ergebnissen erschien eine systematische Untersuchung der Begleiterscheinungen der Diffusion wünschenswert.

Meßanordnung

Ein Block aus Feingold war mit einer Gold-Silberlegierung der Zusammensetzung 52,7 Atom-% Gold und 47,3 Atom-% Silber (entsprechend 67 Gew.-% Gold und 33 Gew.-% Silber) verschweißt. Durch ein geeignetes Polierverfahren wurde erreicht, daß der aus den zwei zusammengeschweißten Teilblöcken bestehende Quader planparallele Begrenzungsflächen hatte. Die Kanten konnten bei den Messungen als Endmarkierungen benutzt werden.

Bei den Messungen des KIRKENDALL-Effektes wird meistens die Wanderung von Markierungen in der Diffusionszone gegenüber einem festen Punkt außerhalb derselben beobachtet. Diese Art der Messung ist aber nur dann physikalisch sinnvoll, wenn sich die Lage der Bezugspunkte während des Versuches gegenüber den Begrenzungen des Probenkörpers nicht verändert. Das ist aber nicht der Fall, wenn sich die Dimensionen der gesamten Probe ändern. Zur Beschreibung des KIRKENDALL-Effektes sind daher die Längenänderungen der einzelnen aneinandergeschweißten Blöcke mit Hilfe eines Komparators ermittelt worden. Die Meßgenauigkeit betrug $\pm 1\mu$. Die Meßergebnisse sind in Abb. 1 wiedergegeben. Jeder eingetragene Punkt stellt den Mittelwert mehrerer Einzelmessungen dar.

Tabelle 1

T (°K)	a_{Au} ($\mu\ h^{-1/2}$)	a_{Ag} ($\mu\ h^{-1/2}$)
996	1,54	— 0,68
1078	3,06	— 1,42
1153	4,64	— 2,14

Drei Ergebnisse lassen sich unmittelbar erkennen:

1. Die KIRKENDALL-Wanderung gehorcht einem parabolischen Zeitgesetz.
2. Die Größe der Effekte nimmt mit steigender Temperatur zu.
3. Es liegt kein idealer KIRKENDALL-Effekt vor, da die Dimensionsänderung auf der Goldseite ihrem Betrage nach größer als die auf der Silberseite ist.

Die Dimensionsänderungen für die beiden Seiten der Diffusionsprobe genügen der empirischen Formel

$$\Delta x_i = a_i \sqrt{t},$$

mit den Werten der Tab. 1.

Da die Längenänderungen der beiden miteinander verschweißten Blöcke sich nicht kompensieren, resultiert eine Längenzunahme des ge-

samten Probenkörpers in Diffusionsrichtung. Dieser Ausdehnungseffekt wurde ebenfalls gemessen (Abb. 2). Die gesamte Dimensionsänderung gehorcht auch der empirischen Formel

$$\Delta x = a \sqrt{t}.$$

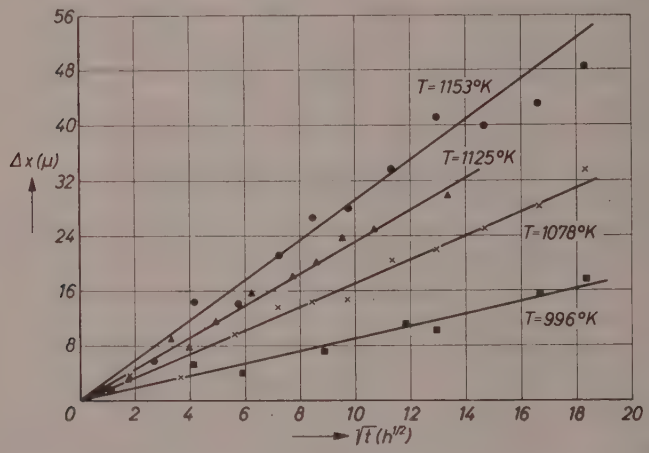


Abb. 2. Gesamte Dimensionsänderung der Diffusionsprobe (in Diffusionsrichtung)

In Tab. 2 sind die Konstanten a für die verschiedenen Temperaturen angegeben. Zum Vergleich sind die Werte für $(a_{Au} + a_{Ag})$ aufgeführt, die man aus Tab. 1 erhält. Die Werte stimmen recht gut überein.

Tabelle 2

T (°K)	a ($\mu\ h^{-1/2}$)	$a_{Au} + a_{Ag}$ ($\mu\ h^{-1/2}$)
996	0,91	0,86
1078	1,72	1,64
1125	2,32	—
1153	2,91	2,50

Die gesamte Dimensionsänderung hat die gleiche Größenordnung wie die Längenänderung der einzelnen Blöcke. Es liegt also eine starke Abweichung vom idealen KIRKENDALL-Effekt vor. Eine Messung quer zur Diffusionsrichtung und außerhalb der Diffusionszone bei $T = 1125\,°K$ zeigte erwartungsgemäß keinen Effekt.

Einen Vergleich mit den Ergebnissen SEITHS[5], der bei anderen Konzentrationen (reines Gold gegen reines Silber) und abweichender Temperatur arbeitete, gibt Tab. 3.

[5] W. SEITH und A. KOTTMANN, Naturwissenschaften **39** (1952) 40.

Tabelle 3

Glühdauer: 98 Stunden				
	Paarung	t (°C)	Δx_{Au} (μ)	Δx (μ)
SEITH	Au/Ag	900	+ 90	+ 20
diese Arbeit	Au/52,7 Atom-% Au + 47,3% Ag	880	+ 47	+ 28

Quantitative Bestimmung der Formänderungen an der Oberfläche der Diffusionsproben

Das angewandte Meßverfahren nutzt die Tatsache aus, daß Mikroskope großer numerischer Apertur eine geringe Tiefenschärfe

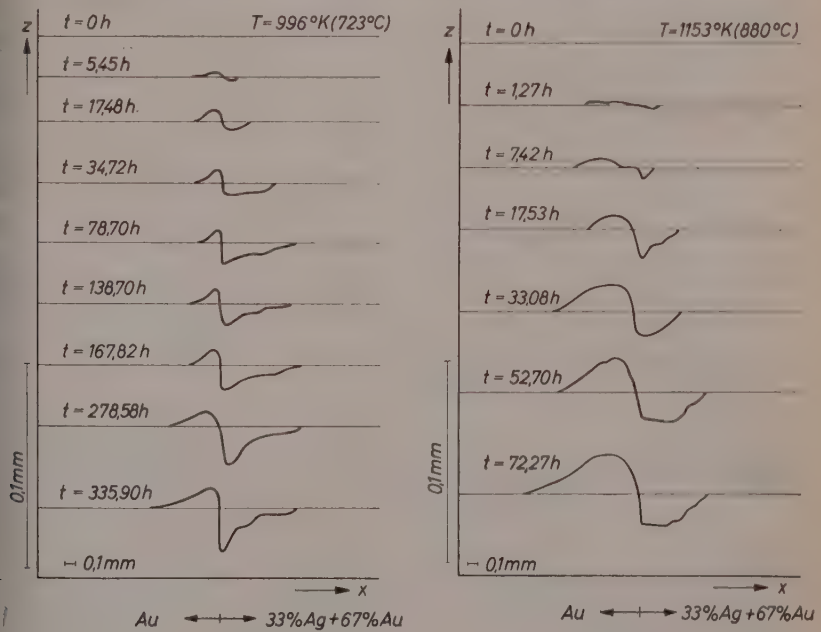


Abb. 3 Abb. 4

Die Ausbildung von Wulst und Einschnürung

haben. Das verwendete Mikroskop hat eine Tiefenschärfe von etwa 1 μ. Die Probenoberfläche wird durch Verschieben des Kreuztisches durch das Gesichtsfeld gefahren. Die Höhendifferenzen der Oberfläche lassen sich direkt an der Skala der Vertikaleinstellung des Mikroskops

ablesen, wenn man das Bild in der Mitte des Fadenkreuzes des Okulars scharf einstellt. Die Skala des Kreuztisches erlaubt die Einstellung von Abständen der Meßpunkte bis zu 0,05 mm.

Für vier verschiedene Temperaturen wurden die Profilkurven in Abhängigkeit von der Glühdauer bestimmt. Die Abb. 3 bis 6 zeigen für die niedrigste und die höchste Versuchstemperatur in 20fach überhöhtem Maßstab die Oberflächenverformungen während der Diffusion.

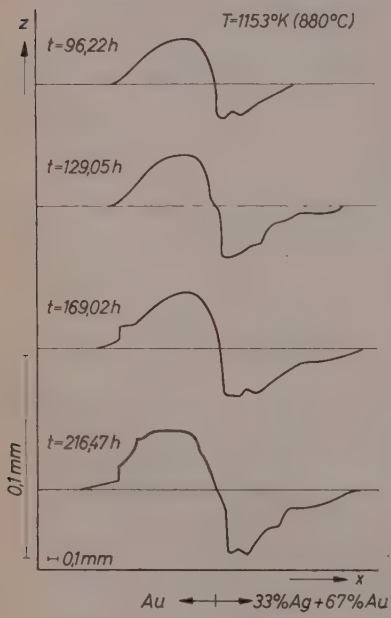


Abb. 5

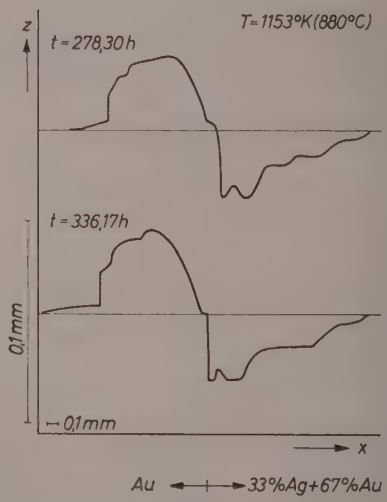


Abb. 6

Die Ausbildung von Wulst und Einschnürung

Auf der goldreicheren Seite ist deutlich ein Wulst zu erkennen, auf der silberreicheren dagegen ein Tal. Viele Kurven lassen einen treppenförmigen Charakter des Profils erkennen, und zwar entsprechen die einzelnen Plateaus den einzelnen Kristalliten, was durch visuelle Beobachtung mit einem Stereomikroskop bestätigt werden konnte. BARNES machte schon vor einigen Jahren auf das Auftreten von Oberflächenstufen an den Korngrenzen innerhalb der Diffusionszone aufmerksam[6].

[6] R. S. BARNES, Defects in Crystalline Solids (London 1955) (Wils) 359.

In der Umgebung des Minimums der Profilkurve erhält man wegen der starken Anhäufung von Löchern in diesem Bereich relativ große Schwankungen in den Höhenangaben.

Bemerkenswert ist die in dem Versuch bei 880 °C beobachtete Stufe auf der Goldseite, deren Anwachsen in den Abb. 5 und 6 zu erkennen ist. Derartige Stufen konnten an vielen Stellen der Proben auf der Goldseite beobachtet werden. Die beobachteten Stufen fielen stets mit einem Riß in der Oberfläche zusammen (siehe S. 325).

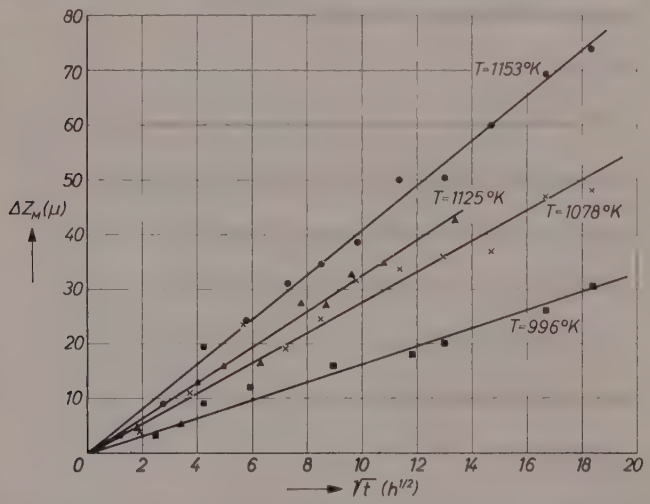


Abb. 7. Die Differenz der maximalen Abweichungen von der ursprünglich ebenen Oberfläche in Abhängigkeit von Glühzeit und Temperatur. (Eine positive Abweichung liegt vor, wenn sich die Oberfläche gehoben, eine negative dagegen, wenn sie sich gesenkt hat)

Die Profilkurven wurden auf zweierlei Weise ausgewertet. Einmal wurden die Höhendifferenzen zwischen Maximum und Minimum gemessen, zum anderen wurde die Ausbreitung der Zone der oberflächlichen Verformungen in Diffusionsrichtung bestimmt. Da die Meßgenauigkeit für die Höhenbestimmungen in der Größenordnung von $\pm 1\mu$ liegt, wurde die Breite der Zone bestimmt, in der die Profilkurve um mehr als 1μ von der ursprünglichen Oberfläche abweicht.

Die gemessenen Höhendifferenzen Δz_M und die Breiten der Verformungszone Δx_W sind in den Abb. 7 bis 11 in Abhängigkeit von der

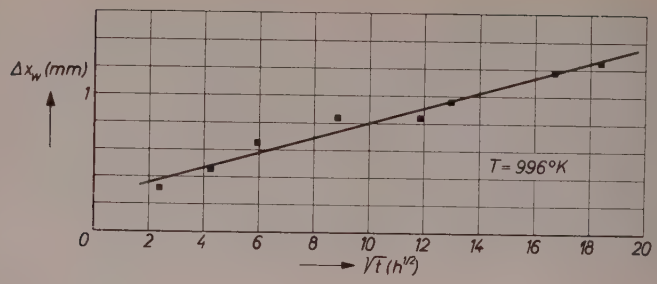


Abb. 8

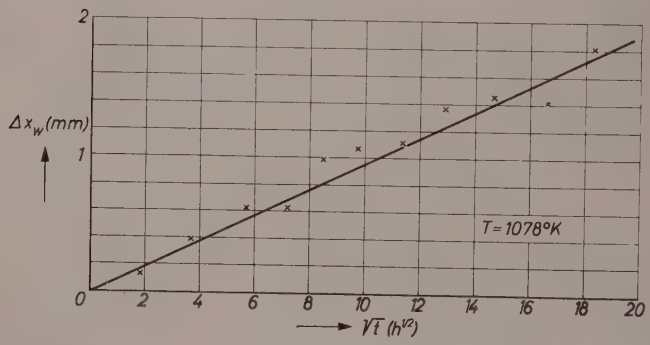


Abb. 9

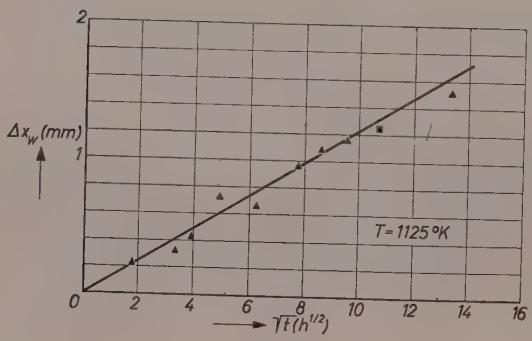


Abb. 10

Breite der Verformungszone

Glühdauer aufgetragen. Die graphischen Darstellungen lassen auch für Δz_M und Δx_W ein parabolisches Zeitgesetz erkennen:

$$\Delta z_M = a_M \sqrt{t}\,; \quad \Delta x_W = a_W \sqrt{t}\,.$$

Tabelle 4

T (°K)	a_M ($\mu\, h^{-1/2}$)	a_W ($\mu\, h^{-1/2}$)
996	1,65	55
1078	2,8	95
1125	3,3	123
1153	4,2	154

In Tab. 4 sind die Konstanten a_M und a_W für die verschiedenen Glühtemperaturen angegeben.

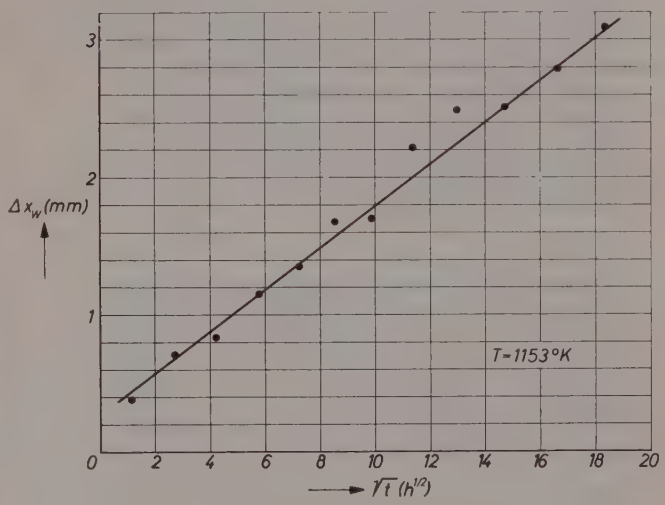


Abb. 11. Breite der Verformungszone

Die Temperaturabhängigkeit der Sekundäreffekte der Diffusion

In Abb. 12 sind die Konstanten a_M, a_W, a_{Au}, a_{Ag} und a in logarithmischem Maßstab gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Offenbar wird die Temperaturabhängigkeit der Konstanten a_i durch die Formel

$$a_i = A_i \cdot e^{-\frac{\Delta E_k}{RT}}$$

wiedergegeben. Für die Konstante ΔE_k erhält man aus den dargestellten Geraden für die einzelnen Effekte folgende Werte:

Tabelle 5

Effekt	ΔE_k (kcal/Grammatom)
Dimensionsänderung des Goldes	16,1
Dimensionsänderung des Silbers	16,6
Dimensionsänderung der gesamten Probe	17,0
größte Höhendifferenz in der Verformungszone	13,8
Ausbreitung der Verformungszone in Diffusionsrichtung	16,1

Es scheint demnach für die Begleiterscheinungen der Diffusion des untersuchten Systems eine charakteristische Konstante ΔE_k vorzuliegen; eine Mittelung aller Werte ergibt für ΔE_k und ihren mittleren Fehler

$$\Delta E_k = (15{,}9 \pm 0{,}6)\ \text{kcal/Grammatom}.$$

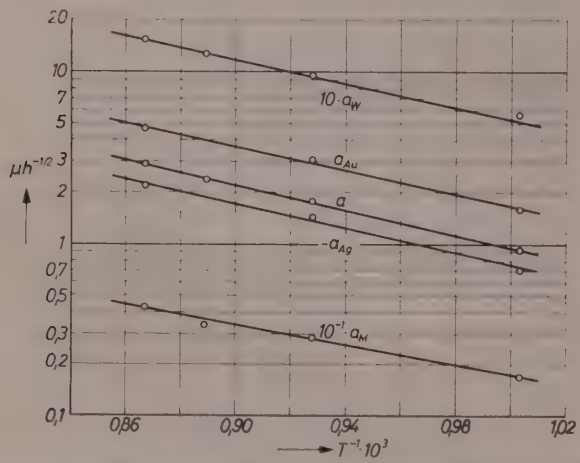


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Begleiterscheinungen der Diffusion im System Gold—Silber

Dieser Wert ist ungefähr gleich der halben scheinbaren Aktivierungsenergie des chemischen Diffusionskoeffizienten im System Gold—Silber. Der Grund dazu liegt darin, daß die Effekte der Wurzel aus dem Diffusionskoeffizienten proportional sind.

Metallographische Untersuchungen

Die Diffusion muß als der den KIRKENDALL-Effekt „speisende" Vorgang angesehen werden. Die Unterschiede in den Diffusionsgeschwindigkeiten der Komponenten einer Diffusionspaarung rufen

primär eine Übersättigung bzw. Verarmung an Leerstellen in gewissen Bereichen der Diffusionszone hervor. Die Frage nach dem Mechanismus des Ausgleichs der verschiedenen Leerstellenkonzentrationen ist identisch mit der Frage nach dem Mechanismus des KIRKENDALL-Effektes und der anderen Folgeerscheinungen der Diffusion.

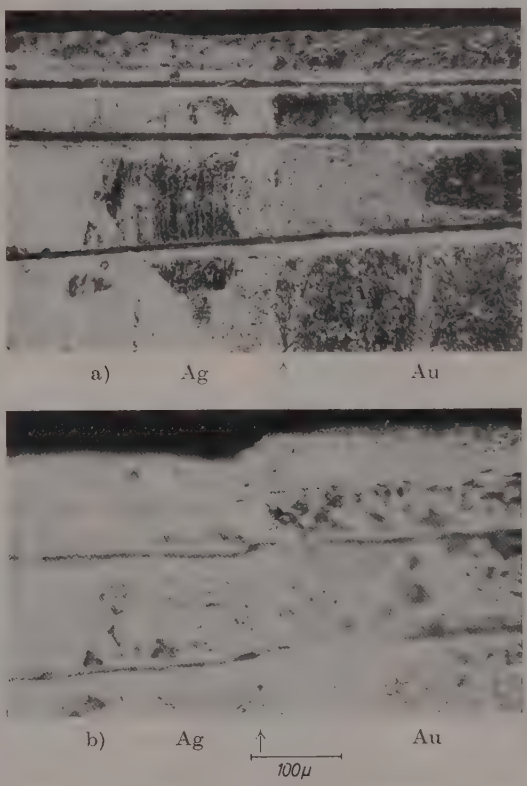


Abb. 13. Ausbildung von Verformungen in der Nähe einer Kante des Probenkörpers (*Au* gegen 67 Gew.-% *Au* + 33% *Ag*). Glühtemperatur: 850°C. a) vor der Temperung; b) nach 116 Stunden Glühen

Die im folgenden behandelten metallographischen Untersuchungen liefern zur Klärung dieser Frage einige Hinweise.

Die Abb. 13 zeigt eine Oberflächenverformung in der Diffusionszone. Bild (a) zeigt eine Kante der Diffusionsprobe vor dem Glühprozeß, Bild (b) das gleiche Gebiet nach einer Temperung von

116 Stunden bei 850 °C. (Insgesamt wurden zu 10 verschiedenen Zeiten Aufnahmen von dem abgebildeten Gebiet angefertigt.) In etwa $^1/_{10}$ mm Abstand wurden drei Rillen in die Probenkörper eingeritzt. Man erkennt deutlich, daß auch die ursprünglich geraden Rillen Verformungen aufweisen, die zwar nicht ganz so stark wie die Oberflächenverformungen selbst hervortreten, wohl aber die gleiche Tendenz wie diese haben. Damit dürfte der Nachweis dafür erbracht sein, daß Wulst und Einschnürung nicht das direkte Ergebnis eines An- bzw. Abbaus von Atomen an der Oberfläche darstellen, sondern durch eine Verlagerung größerer Kristallbereiche zustande kommen. Wegen der großen Höhenunterschiede, die im Gebiet der Schweißnaht auftreten, kann das ganze Bildfeld nicht mehr gleichzeitig scharf abgebildet werden.

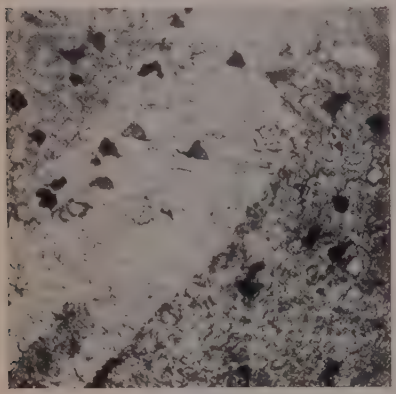


Abb. 14. Lochbildung im silberreichen Teil der Probe; quadratische und dreieckige Löcher (179 Stunden bei 850 °C)

Neben diesen Verformungen in der Diffusionszone werden noch feinere Veränderungen an der Oberfläche beobachtet. Die Abb. 14 zeigt ein Gebiet aus der Lochzone, das auf der Seite der silberreicheren Komponente liegt. Das Bild zeigt die Oberfläche nach einer Glühdauer von 179 Stunden bei 850 °C. Deutlich lassen sich dreieckige und viereckige Löcher erkennen, wobei innerhalb eines einheitlich orientierten Kristalliten stets eine einheitliche Struktur vorliegt. Kristallin geformte Löcher wurden bereits von BÜCKLE und BLIN in dem System $Cu-Al$[7] und von BOLK im System $Au-Pt$[8] beobachtet.

Auf der Wulstseite beobachtet man nun eine dem Auftreten von Löchern analoge Erscheinung; die Oberfläche zeigt hier Auswüchse, deren Strukturen gleichfalls innerhalb eines einzelnen Kristalliten eine einheitliche Orientierung aufweisen; und zwar wurden sowohl dreiseitige Pyramiden als auch liegende Prismen beobachtet. Abb. 15a

[7] H. BÜCKLE und J. BLIN, J. Inst. Metals 80 (1951/52) 385.
[8] A. BOLK, Dissertation Delft 1959.

zeigt die Oberfläche einer Probe auf der goldreichen Seite nach einer Glühung von 96 Stunden bei 880 °C, Abb. 15b nach 116 Stunden und einer Temperatur von 850 °C. Die Durchmesser der Löcher und der

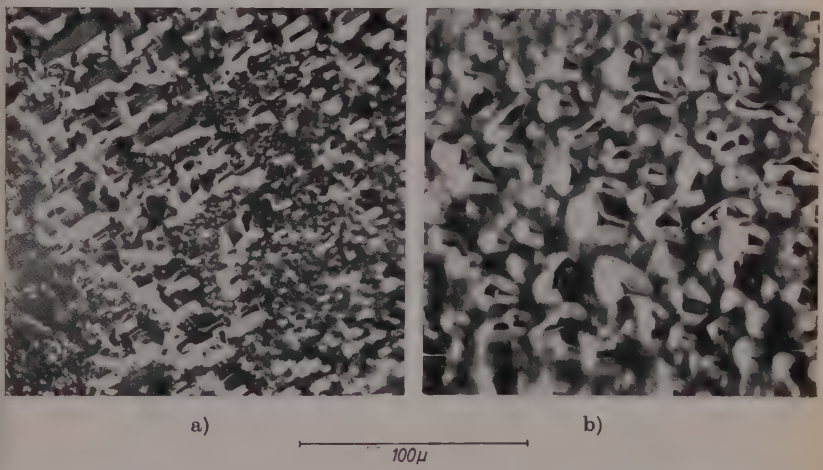


Abb. 15. Kristallwachstum auf der Oberfläche des goldreichen Teiles der Diffusionsprobe. a) liegende Prismen (96 Stunden bei 880 °C); b) dreiseitige Pyramiden (116 Stunden bei 850 °C)

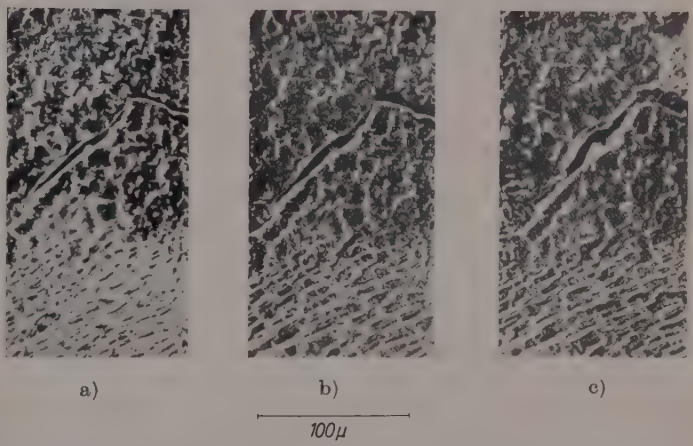


Abb. 16. Rißbildung im goldreichen Teil der Probe (850 °C). a) nach 16 Stunden; b) nach 25 Stunden; c) nach 60 Stunden

Auswüchse liegen in der Größenordnung von 10 μ. Zwei Proben, die eine aus Gold, die andere aus einer Goldsilberlegierung, wurden getrennt einer gleichwertigen Glühbehandlung ausgesetzt wie die Diffusionsproben. Sie zeigten keinerlei Oberflächeneffekte.

Nach längeren Glühzeiten treten ferner auf der Seite der langsamer diffundierenden Komponente starke Risse längs der Korngrenzen in Erscheinung. Möglicherweise handelt es sich hier um den gleichen Effekt, den BARNES am System *Cu-Ni* beobachtete[9]. BARNES spricht in der zitierten Arbeit von sogenannten „ghost boundaries" in der nickelreichen Legierung, die er mit dem Auftreten von Spannungen in diesem Teil der Diffusionszone erklärt. Nickel hat einen kleineren Selbstdiffusionskoeffizienten als Kupfer. Auch BÜCKLE und BLIN beobachteten in einem Diffusionssystem — *Cu* gegen eine *Cu-Al*-Legierung — auf der Seite der langsamer diffundierenden Komponente längs der Korngrenzen Risse, maßen der Erscheinung aber weiter keine Bedeutung bei[7].

Die Risse, die oft erst nach längeren Glühzeiten auf der goldreicheren Seite entstehen, zeigen während des Diffusionsprozesses ein deutliches Wachstum, das in mehreren Bilderserien nachgewiesen werden konnte. Die Abb. 16 zeigt ein Beispiel dieser Art. Die Probe wurde bei 850 °C getempert. Die Glühzeiten betragen bei Bild (a) 16 Stunden, bei Bild (b) 25 Stunden und bei (c) 60 Stunden.

Ursprünglich vorhandene Spannungen in den Proben, die durch die Vorbehandlung des Materials entstanden sein könnten, scheinen als Ursache der Rißbildung ebenso auszuschließen zu sein wie der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Legierungen. In beiden Fällen müßte nämlich vermutlich der Effekt der Rißbildung auf den Beginn der Glühbehandlung beschränkt bleiben. An einer Probe einer goldreichen Legierung, die bis auf die Verschweißung der gleichen Vorbehandlung unterworfen war und gleiche Zusammensetzung und Abmessungen wie der goldreiche Teil der Diffusionsproben hatte, konnte nach einer Glühung von 315 Stunden bei einer Temperatur von 880 °C keine Rißbildung beobachtet werden. Der Glühprozeß wurde ebenso wie bei den Diffusionsproben mehrfach unterbrochen. Entgasungsvorgänge scheinen demnach bei der Rißbildung keine Rolle zu spielen. Ebenfalls scheint die Anzahl der Unterbrechungen des Glühprozesses auf die Rißbildung keinen Einfluß

---

[9] R. S. BARNES, Proc. physic. Soc. Sect. B **65** (1952) 512.

zu haben, da auch an der Probe, die 116 Stunden lang ohne Unterbrechung einer Temperatur von 850 °C ausgesetzt war, eine Rißbildung ähnlicher Intensität beobachtet wurde wie bei der Probe, die den gleichen Bedingungen mit Unterbrechungen unterworfen war.

In der Abb. 17 läßt die Abknickung der eingeritzten Rillen eine Verlagerung ganzer Kristallite im Sinne einer Wulstbildung erkennen (880 °C, 96 Stunden). Auf den Effekt einer Verschiebung ganzer Kristallite war schon bei der Behandlung der Oberflächenverformungen aufmerksam gemacht worden. Bei den Profilkurven konnte in einem Fall das Anwachsen einer Stufe längs eines Risses beobachtet werden (Abb. 5 und 6).

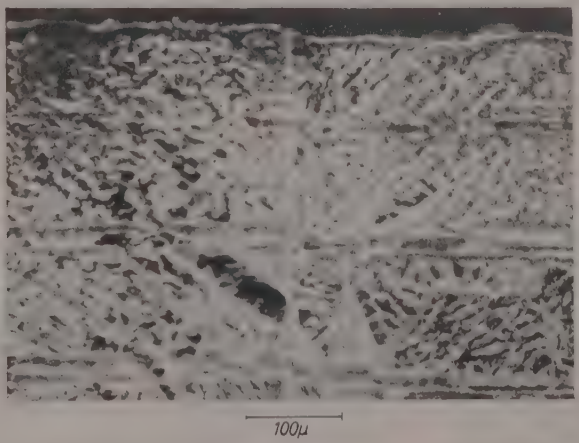


Abb. 17. Verlagerung eines Kristalliten im goldreichen Teil einer Probe (880 °C, 96 Stunden). Die Rillen wurden vor dem Glühprozeß eingeritzt

Die gegenseitige Verschiebung von Kristalliten auf der goldreichen Seite ist auch in Abb. 18 bei einer Glühtemperatur von 880 °C zu erkennen. Für die Beobachtung wurde ein Mikroskop benutzt, das eine Tiefenschärfe von ungefähr 1 μ hat. Es wurden jeweils die auf beiden Seiten der Stufe liegenden Flächen scharf abgebildet. Die Höhen konnten an der Skala der Vertikaleinstellung nach entsprechender Eichung direkt abgelesen werden.

Im vorliegenden Fall konnte ein Anwachsen des Niveauunterschiedes festgestellt werden. Bei den Bildern (a) und (b) wurde für eine Glühdauer von 169 Stunden zwischen den beiden benachbarten Kristalliten ein Niveauunterschied von 10 μ gemessen, bei den Bildern (c) und (d)

betrug er für 336 Stunden 12 μ. Ferner zeigt ein Vergleich der Abb. 18b mit der Abb. 18d, wie die Größe der Auswüchse mit der Glühdauer zunimmt.

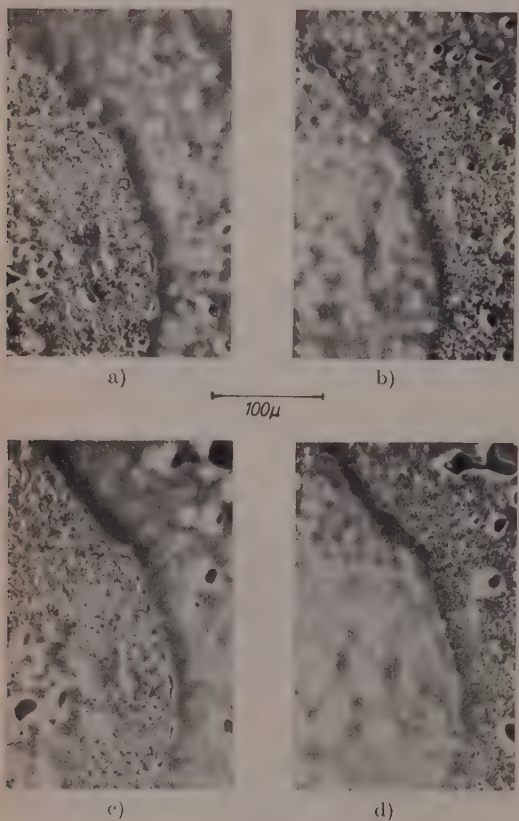


Abb. 18. Verlagerung von Kristalliten im goldreichen Teil einer Probe (880 °C). a) nach 169 Stunden beträgt der Niveauunterschied 10 μ; b) nach 336 Stunden 12 μ. Man beachte, daß sich die Auswüchse in (d) gegenüber (b) vergrößert haben

In einer Arbeit über Oberflächenverformungen als Folge ungleicher Beweglichkeiten der Komponenten einer Diffusionsanordnung macht BARNES auf die Erscheinung von Riffeln auf der Seite des Partners mit der geringeren Beweglichkeit aufmerksam[6]. Bei 880 °C konnte dieser Effekt auch bei den vorliegenden Diffusionspaaren nach längeren Glühzeiten nachgewiesen werden (Abb. 19 und 20: 18 Stunden bei 880 °C). Allerdings finden sich die Riffeln in der Abb. 19 beiderseits der Schweißnaht. In keinem Fall zeigten Kristallite neben Riffeln gleichzeitig die oben erwähnten Auswüchse und Risse. Die Richtung der Riffelung ist offenbar bestimmt durch die Orientierung des betreffenden Kristalliten. An den Grenzen der Zwillingslamellen verschwindet die Riffelung. Innerhalb gleich orientierter Kristallbereiche haben die Riffeln eine einheitliche Richtung. Die Riffeln entstehen wahrscheinlich auf ähnliche Weise wie Gleitungen durch plastische Verformung. Starke innere Spannungen sind vermutlich die Ursache dieses Effektes.

Als weitere Erscheinung konnte eine Vergrößerung der Sintergeschwindigkeit in der Diffusionszone beobachtet werden. Sowohl auf der Goldseite als auch auf der Silberseite verschwinden in der Diffusionszone die in die Proben eingeritzten Rillen bei hohen Glühtemperaturen und hinreichend langer Glühdauer (Abb. 21).

Auf einem Schliffbild lassen sich in der Lochzone deutlich „Kanäle" erkennen, die die einzelnen Löcher miteinander verbinden (Abb. 22). RESNICK und SEIGLE beobachteten ebenfalls an einem aus Gold und Silber bestehenden Diffusionspaar den gleichen Effekt und brachten ihn mit einer möglicherweise entstehenden Ag_2O-Phase in Verbindung[10].

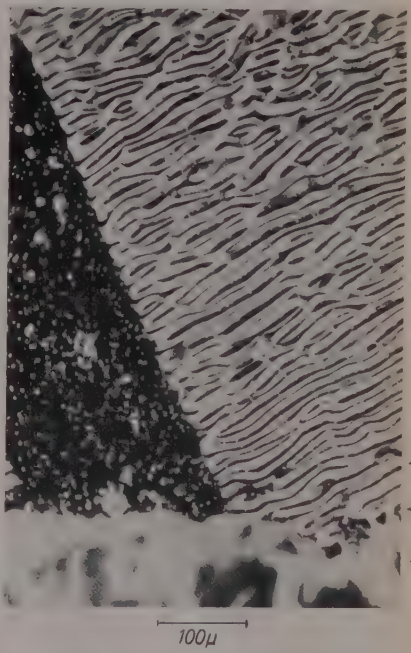


Abb. 19. Riffeln im goldreichen Teil einer Probe (nach 18 Stunden bei 880 °C)

Deutungsversuch der Beobachtungen

Die Kompensation des Leerstellenüberschusses bzw. des Mangels an Leerstellen scheint in drei Schritten zu geschehen:

1. Transport der überschüssigen Leerstellen bzw. Atome an äußere und innere Oberflächen (Korngrenzen) oder an sonstige zur Koagulation geeignete Keime.

2. Anbau der Leerstellen bzw. Atome an den Oberflächen der Kristallite oder an den Keimen.

3. Verlagerung der Kristallite.

Da der erste Schritt vermutlich vorwiegend einen Diffusionsvorgang darstellt, soll er nicht weiter diskutiert werden.

Der Anbau der Leerstellen bzw. Atome muß zunächst an energetisch besonders günstigen Stellen erfolgen. Das werden neben anderen geeigneten Keimen, die sich im Innern der Kristallite befinden können,

[10] R. RESNICK und L. L. SEIGLE, J. appl. Physics 28 (1957) 513.

Abb. 20. Riffeln beiderseits der Schweißnaht (nach 18 Stunden bei 880°C)

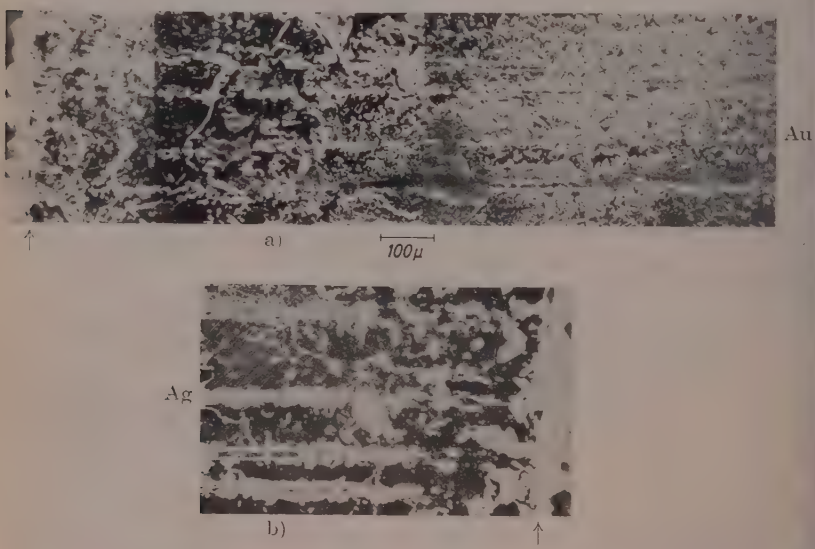


Abb. 21. Die eingeritzten Rillen verschwinden in der Umgebung der Schweißnaht (nach 96 Stunden bei 880°C). Die Schweißnaht ist durch einen Pfeil markiert

energetisch ausgezeichnete Plätze der Kristalloberflächen sein (Korngrenzen oder äußere Oberflächen). Der Kristallit wird nun an allen jenen Stellen, an denen ein Anbau bzw. Abbau begonnen hat, Auswüchse bzw. Löcher erhalten, denen er seine Struktur aufzwingt. Löcher und Auswüchse müssen daher eine analoge Gestalt haben. Ferner wäre zu erwarten, daß die innerhalb der Oberfläche eines einzelnen Kristalliten auftretenden Löcher bzw. Auswüchse eine einheitliche Struktur aufweisen, was auch durch die Beobachtungen bestätigt werden konnte. Die Auswüchse werden auf die benachbarten Kristallite einen Druck ausüben und könnten die Korngrenzen schließlich sprengen und die Kristallite gegeneinander verschieben. Sowohl die Sprengung der Korngrenzen als auch die gegenseitige Verschiebung der Kristallite wurde in der vorliegenden Arbeit als Oberflächeneffekt beobachtet. Da man sich in früheren Arbeiten meist auf die Beobachtung von Schliffbildern beschränkte, die in keinem Fall die Verhältnisse an der Probenoberfläche wiedergeben, ist der Effekt der Rißbildung möglicherweise übersehen worden. Druckeffekte sind wahrscheinlich als die Ursache der beobachteten Riffelbildung anzusehen.

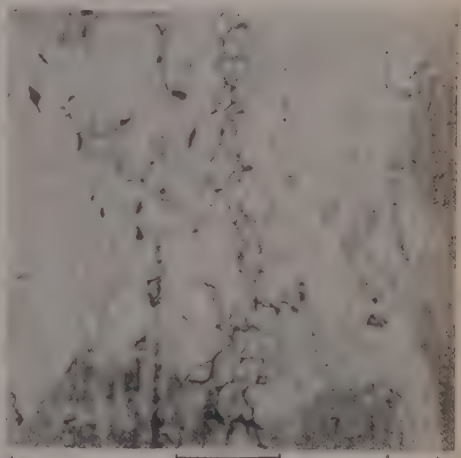


Abb. 22. Die Ausbildung von „Kanälchen" in der Lochzone im silberreichen Teil einer Probe (Schliffbild)

Herrn Prof. Dr. W. Jost danke ich herzlich für sein förderndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit sowie für eine kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Herzlicher Dank gilt auch Herrn Dr. H. J. Oel für zahlreiche wertvolle Diskussionen und Herrn Dr. W. Karger für die Überlassung der verschweißten Proben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 332–352 (1959)

Zur elektronischen Wechselwirkung bei der Chemisorption von Wasserstoff an aufgedampften Nickelfilmen

Von

R. Suhrmann, Y. Mizushima, A. Hermann und G. Wedler

Herrn Prof. G.-M. Schwab zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit 17 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. 2. 59)

Im Ultra-Hochvakuum wurden durchsichtige *Ni*-Filme aufgedampft und ihr elektrischer Widerstand, sowie ihre lichtelektrische Empfindlichkeit gemessen bei der Chemisorption von Wasserstoff in Abhängigkeit von der Belegung. Gleichzeitig wurde der Gleichgewichtsdruck messend verfolgt. Die Auswertung der Messungen ergibt Adsorptionsisothermen, Adsorptionswärmen und Aktivierungsenergien. Die Kombination der drei Meßmethoden ermöglicht es, zu entscheiden, in welcher Form der Wasserstoff adsorbiert ist (vgl. Abschnitt IV der Arbeit).

I. Einleitung

In früheren Untersuchungen über die Änderung des elektrischen Widerstandes durchsichtiger im Hochvakuum aufgedampfter Nickelfilme bei Einwirkung von Wasserstoff waren entweder Widerstandsabnahmen[1,2,3] oder -zunahmen[4,5,6] gefunden worden. Nur Wider-

[1] R. Suhrmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 351.

[2] R. Suhrmann und K. Schulz, J. Colloid Sci. Suppl. **1** (1954) 50; Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 78.

[3] R. Suhrmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 804.

[4] R. Suhrmann und K. Schulz, Naturwissenschaften **42** (1955) 340.

[5] J. J. Broeder, L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler und G. C. A. Schuit, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 838.

[6] W. M. H. Sachtler, J. chem. Physics **25** (1956) 751; W. M. H. Sachtler und G. J. H. Dorgelo, J. Chim. physique **54** (1957) 27.

stands*abnahmen* traten bei Filmen auf, die bei 90° K aufgedampft und anschließend bei 100° C getempert (geordnet) wurden, wenn bereits die ersten Wasserstoffzugaben unter größerem Druck (10^{-3} Torr Gleichgewichtsdruck) erfolgten. Die Meßtemperatur betrug 90° oder 293° K. Widerstands*zunahmen* zeigten sich sowohl an ungeordneten Filmen, d. h. an solchen, die nicht über 90° K erwärmt wurden, als auch an getemperten Filmen.

Neuere Untersuchungen[7,8,9] ergaben am gleichen Film bei sehr geringer Belegung des Films eine Widerstandszunahme, der sich eine Widerstandsabnahme überlagerte, so daß der Filmwiderstand mit zunehmender Belegung ein Maximum überschritt.

Die bisher an ungeordneten und geordneten Filmen durchgeführten Messungen der Änderung des Oberflächenpotentials oder der Elektronenaustrittsarbeit (lichtelektrisch) ergaben bei geringen Belegungen eine Zunahme der Austrittsarbeit um 0,33 bis 0,40 Volt[3,10,11,12], bei stärkeren Belegungen erniedrigte sich das Austrittspotential wieder um 0,1 bis 0,2 Volt[3,10], lag also noch um etwa 0,2 Volt über dem der reinen *Ni*-Filme.

Die unterschiedlichen Ergebnisse der verschiedenen Autoren wurden zum Teil auf unzureichende Vakuumbedingungen[6], zum Teil auf eine Erwärmung des Films bei der Chemisorption[7] zurückgeführt.

Eine eindeutige Entscheidung und eine Aufklärung der Art der elektronischen Wechselwirkung zwischen Nickel und Wasserstoff waren am ehesten bei Kombination mehrerer Meßmethoden unter besten Vakuumbedingungen zu erwarten. Aus diesem Grunde wurden in der vorliegenden Untersuchung gleichzeitig entweder elektrischer Widerstand und Wasserstoffdruck[13] oder elektrischer Widerstand und lichtelektrische Empfindlichkeit[14] während der Einwirkung verfolgt.

[7] J. H. Singleton, J. physic. Chem. **60** (1956) 1606.

[8] R. Suhrmann, G. Wedler und D. Schliephake, Z. physik. Chem. Neue Folge **12** (1957) 128.

[9] W. M. H. Sachtler und G. J. H. Dorgelo, Bull. Soc. chim. Belgique. **67** (1958) 465.

[10] J. C. P. Mignolet, Discuss. Faraday Soc. **8** (1950) 105 und 326.

[11] Ogawa, J. Appl. Phys. Japan **21** (1952) 223

[12] R. Culver, J. Pritchard und F. C. Tompkins in Proc. Second International Congress of Surface Activity II, London (1957), S. 243.

[13] Y. Mizushima, Dissertation Hannover 1958.

[14] A. Hermann, Diplomarbeit Hannover 1958.

II. Untersuchungsmethode

Die apparative Anordnung entsprach im wesentlichen der in Zitat 15 dargestellten. Die Vakuumapparatur bestand aus dem Vorvakuumteil, dem Meßteil, der bei den Druckmessungen zusätzlich zwischen Ionisationsmanometer und Kühlfallen ein Pirani-Manometer enthielt, und dem präparativen Teil, der zum Einfüllen und Dosieren

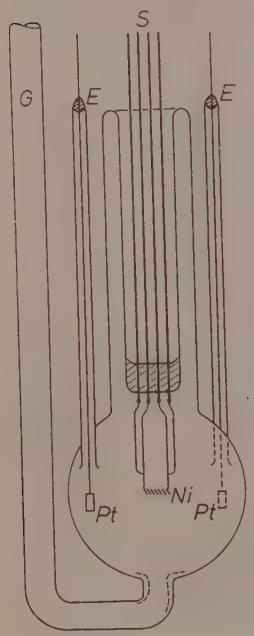


Abb. 1.

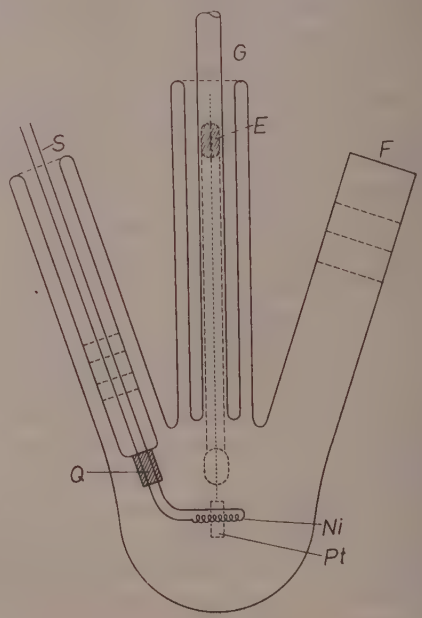


Abb. 2.

Abb. 1. Meßzelle für Widerstandsmessungen (bei gleichzeitiger Druckmessung), *Ni* Nickelwendel, *S* Stromzuführungen, *Pt* Kontaktplatinfolien für Widerstandsmessungen des aufgedampften Films, *E* eingeschmolzene Durchführungen, *G* Gaseinleitungsrohr

Abb. 2. Meßzelle für gleichzeitige Messung von Widerstand und lichtelektrischer Empfindlichkeit. *Ni* Nickelwendel (gleichzeitig Anode für die lichtelektrischen Messungen), *Q* Quarzquetschfuß mit Übergangsstück auf Duranglas, *F* Quarzfenster mit Übergangsstück auf Duranglas für die UV-Belichtung des Films; die übrigen Bezeichnungen wie Abb. 1

des Wasserstoffs diente. Nach gründlichem Ausheizen (vgl. Zitat 15) wurde ein Vakuum von 10^{-10} Torr erreicht.

Die Aufdampfwendel wurde vor dem Aufdampfen entgast und der Nickelfilm bei laufenden Pumpen unter einem Druck von $< 10^{-9}$ Torr bei 90 °K aufgedampft. Die Aufdampfzeit betrug etwa 15 Minuten. Beim Erwärmen der Meßzelle auf Raumtemperatur bei laufender Pumpe beobachtete man einen geringen, wenige Sekunden dauernden Druckanstieg von maximal 10^{-7} Torr, der durch Ausglühen der Zuführungsdrähte* auf 10^{-9} Torr reduziert werden konnte. Dieser Druckanstieg kommt wahrscheinlich durch eine kurzzeitige Desorption zustande der beim Aufdampfen des zunächst ungeordneten Films adsorbierten Gasmolekeln, die während der *Umgruppierung der Nickelatome* beim Ordnungsvorgang des Films wieder abgegeben und sofort abgepumpt werden. Das Widerstandsverhalten des *Ni*-Films bei der späteren Wasserstoffeinwirkung wurde hierdurch nicht beeinflußt. Die Makrooberfläche des aufgedampften Films betrug 180 bis 215 cm². Die im folgenden verwendeten Filme wurden eine Stunde lang bei 373 °K getempert.

Die bei der gleichzeitigen Messung von Widerstand und Druck verwendete Zelle ist in Abb. 1 dargestellt; die für gleichzeitige Messung von Widerstand und lichtelektrischer Empfindlichkeit in Abb. 2.

Die Widerstandsmessung erfolgte wie in früheren Arbeiten mit Hilfe einer WHEATSTONEschen Brücke, die Messung der lichtelektrischen Empfindlichkeit mittels eines Einfadenelektrometers. Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe vom Typ HQA 300. Die Konstanz der Intensität des unzerlegten Lichtes, dessen kurzwelliges UV abgefiltert war, wurde laufend kontrolliert.

III. Versuchsergebnisse

1. Adsorption bei 273° und 293 °K an *Ni*-Filmen von 100 Å Dicke

a) Widerstand und Wasserstoffdruck

Die im unteren Teil der Abb. 3 eingezeichneten Kreuze Z_1, Z_2 usw. geben die Zugabedrucke an, d. h. die Drucke, die sich ohne *Ni*-Film einstellen würden. Infolge der schnellen Adsorption werden jedoch

* Vgl. Zitat 9.

[15] R. SUHRMANN, G. WEDLER und H. GENTSCH, Z. physik. Chem. Neue Folge 17 (1958) 350.

erst ab Z_6 mit dem Pirani-Manometer meßbare Gleichgewichtsdrucke beobachtet, die als Punkte in Abb. 3 eingetragen sind**. Die jeweilige Zehnerpotenz des Druckes ist aus der Beschriftung der Abbildung zu entnehmen.

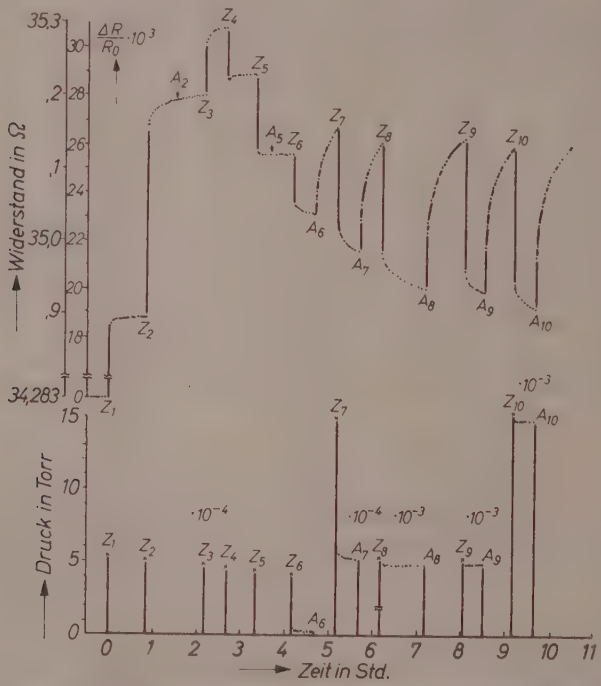


Abb. 3. Änderung von Wasserstoffdruck und elektrischem Widerstand bei der Chemisorption an einem Ni-Film von 100 Å Schichtdicke bei 273° K. Zugabedruck Z bezogen auf ein Volumen von 2,1 l

Bis zur Zugabe Z_3 wächst der elektrische Widerstand R mit zunehmender adsorbierter Gasmenge, von Z_4 ab bis zum Auftreten eines meßbaren Gleichgewichtsdruckes nach Z_6 erfolgt die Adsorption irreversibel unter Abnahme von R. Das Überschreiten eines Maximums der Widerstandszunahme erkennt man besonders deutlich aus Abb. 3a, in der $\Delta R/R_0$ in Abhängigkeit von der Menge n des adsorbierten Wasserstoffs in Molekülen H_2 pro cm² Makrooberfläche aufgetragen ist.

** In dieser Weise sind die Drucke auch in den Abb. 5, 11, 13 und 13b eingetragen.

Bei weiteren Zugaben (ab Z_6) wird eine reversible Adsorption mit Zunahme von R beim Abpumpen (A) des Wasserstoffs beobachtet. Zwischen Z_5 und Z_6 liegt der „irreversible Grenzpunkt" P in Abb. 3a. Die reversible Widerstands*abnahme* besteht aus einem Anteil ohne Zeitbedarf und einem mit erheblichem Zeitbedarf verbundenen Anteil.

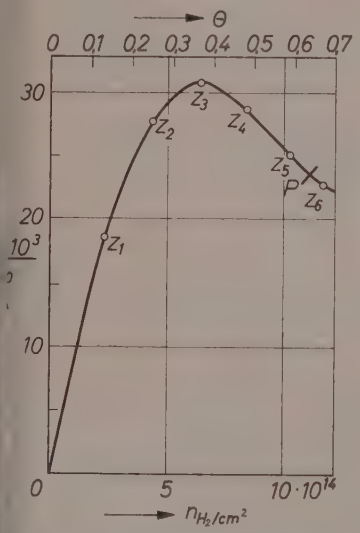


Abb. 3a. Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Zahl n pro cm² adsorbierter Wasserstoffmolekeln bei 273 °K nach Abb. 3

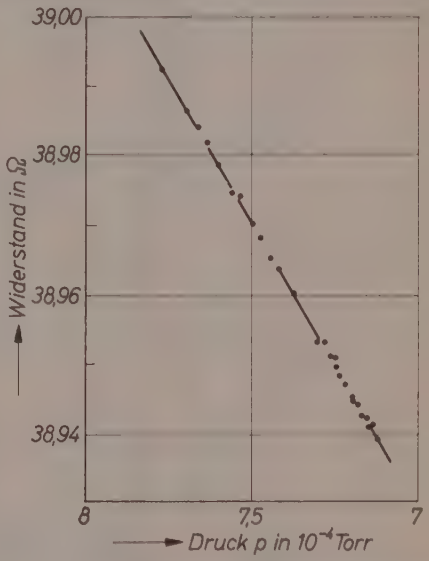


Abb. 4. Proportionalität zwischen der Abnahme des Filmwiderstandes und dem Druck des Wasserstoffs über dem Film nach dem Überschreiten des „irreversiblen Grenzpunktes" P in Abb. 3a

Der letztere ist proportional der Druckabnahme, wie Abb. 4 zeigt. Diese Meßwerte sind einem weiteren Versuch entnommen und entsprechen etwa den Verhältnissen nach Z_7 in Abb. 3.

Die Proportionalität zwischen der Abnahme von p und R deutet darauf hin, daß im Bereich des *reversiblen* Verhaltens bei 293 °K bei dem mit Zeitbedarf ablaufenden Vorgang nur *eine* Art der Wasserstoffadsorption vorliegt. Um über die Art dieser Adsorption Aufschluß zu erhalten, wurden Adsorptionsisothermen ermittelt.

Zu diesem Zweck wählte man bei dem in Abb. 5 dargestellten Versuch den ersten Zugabedruck so groß, daß sofort das *reversible* Verhalten

erreicht wurde. Bevor sich der Gleichgewichtsdruck eingestellt hatte, erhöhte man die Temperatur des Films auf 292 °K (*a*). Dabei nahm der Druck infolge der Desorption zu. Die Widerstandserhöhung ist einerseits auf den Widerstands-Temperaturkoeffizienten, andererseits auf die Desorption zurückzuführen. Bei der höheren Temperatur fallen Druck und Widerstand schneller ab als bei 273 °K, was auf der größeren Geschwindigkeit des an der Filmoberfläche ablaufenden

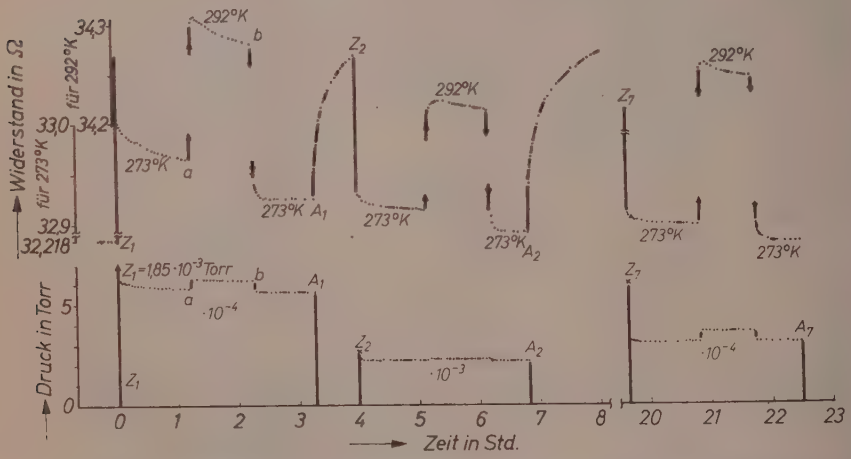


Abb. 5. Ermittlung der Adsorptionsisothermen durch abwechselnde Erhöhung und Erniedrigung der Filmtemperatur bei verschiedenen Gleichgewichtsdrucken

Vorgangs beruht. Die nachfolgende Temperaturerniedrigung (*b*) läßt Druck und Widerstand wieder abfallen, den Widerstand auf einen merklich niedrigeren Wert als vor der Erwärmung. Bei A_1 wird abgepumpt und bei Z_2 der Prozeß mit größerem Druck wiederholt. Die anschließenden Gaszugaben erfolgten mit steigendem Druck, ab Z_5 mit fallendem Druck. In Abb. 5 ist lediglich noch das Verhalten bei Z_7 eingezeichnet.

Aus dem in Abb. 5 unten teilweise dargestellten Kurvenverlauf wurden die zu bestimmten adsorbierten Gasmengen gehörenden Gleichgewichtsdrucke p entnommen. Die adsorbierten Mengen in n Molekülen H_2 pro Quadratzentimeter Makrooberfläche ließen sich bei Kenntnis der Volumina errechnen aus den Drucken, die sich ohne

Adsorption eingestellt hätten und den tatsächlich gemessenen Drucken. Der Zusammenhang zwischen n und p (logarithmisch) ist aus Abb. 6 zu ersehen. Man erkennt, daß sich bei Z_1 bis Z_4 das Gleichgewicht noch nicht eingestellt hatte, da die bei Z_5 bis Z_7 adsorbierten Gasmengen über den bei Z_1 bis Z_3 adsorbierten liegen.

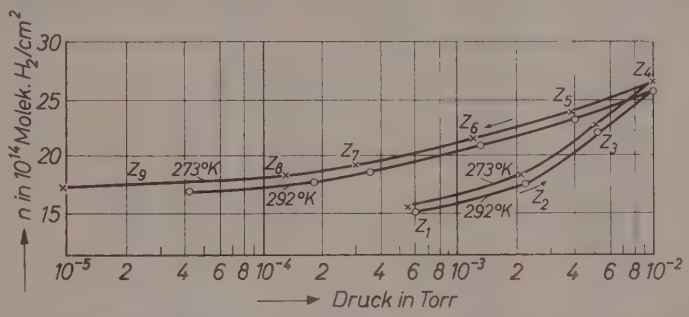


Abb. 6. Adsorptionsisothermen (Druck logarithmisch) bei 273° und 292° K, ermittelt aus dem in Abb. 5 teilweise dargestellten Versuch

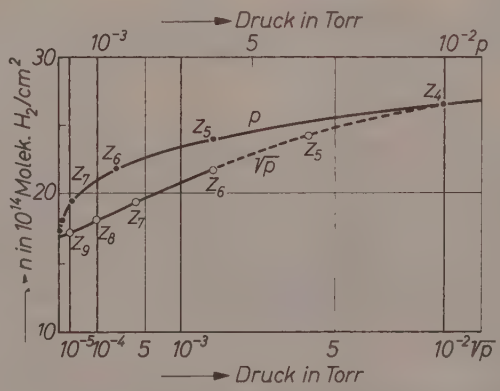


Abb. 7. Adsorptionsisotherme bei 273° K nach Abb. 6; n als Funktion von p und $\sqrt{p}$ (die Zahlen an der Abszisse geben den Druck an)

Der reversibel adsorbierte Wasserstoff könnte molekular oder atomar vorliegen. Im ersteren Fall würde die LANGMUIRsche Isotherme bei kleinen Drucken eine Linearität zwischen n und p ergeben, im letzteren Fall zwischen n und $\sqrt{p}$*. Wie Abb. 7 zeigt, ist der reversibel

* Vgl. B. M. W. TRAPNELL, Chemisorption, London 1955.

adsorbierte Wasserstoff im Bereich niederer Gleichgewichtsdrucke (bis $5 \cdot 10^{-3}$ Torr) atomar adsorbiert, denn n nimmt linear mit $\sqrt{p}$ zu.

Da die Adsorptionsisothermen in Abb. 6 bei zwei Temperaturen ermittelt wurden, vermag man die Adsorptionswärme $\Delta_A H$ bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge n mittels der Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON zu berechnen (Abb. 8, Kurve a).

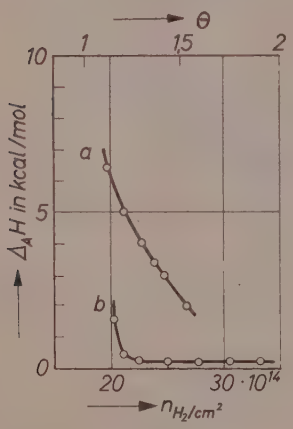


Abb. 8

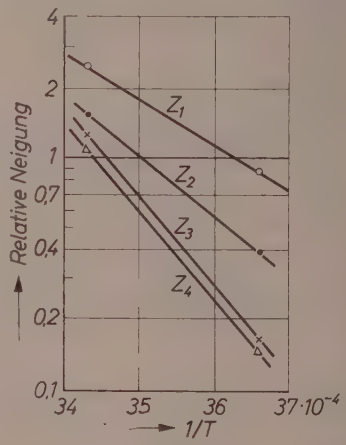


Abb. 9

Abb. 8. Adsorptionswärme $\Delta_A H$ in Abhängigkeit von der Besetzung mit Wasserstoff; a) $T = 273°$ bis $292°$K, berechnet nach Abb. 6. b) $T = 77°$ bis $90°$K; berechnet nach Abb. 15. n gleich Anzahl H_2-Moleküle pro Quadratzentimeter; θ gleich Belegung in H-Atomen pro Ni-Oberflächenatom (Rauhigkeitsfaktor 2,5)

Abb. 9. Ermittlung der Aktivierungsenergie E_a des Chemisorptionsprozesses bei verschiedener Bedeckung mit Wasserstoff. Bei $Z_1 : E_a = 10{,}8$ kcal, $n = 16 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2 pro Quadratzentimeter Makrooberfläche; $Z_2 : E_a = 11{,}9$; $n = 18 \cdot 10^{14}$; $Z_3 : E_a = 16{,}7$; $n = 22 \cdot 10^{14}$; $Z_4 : E_a = 16{,}7$; $n = 26 \cdot 10^{14}$

Bei einer Belegung von $20 \cdot 10^{14}$ Molekülen H_2 pro Quadratzentimeter Makrooberfläche ($\theta \simeq 1$, bezogen auf Atome) beträgt $\Delta_A H = 6{,}5$ kcal/Mol und nimmt mit zunehmender Bedeckung ab bis 1,9 kcal bei $27 \cdot 10^{14}$ Molekülen H_2 pro Quadratzentimeter.

Aus Abb. 5 vermag man die Aktivierungsenergie des Vorgangs zu berechnen, der sich an der Oberfläche des Ni-Films bei der reversiblen Chemisorption des Wasserstoffs abspielt. Da er die Widerstandsabnahme bewirkt, kann deren Gradient unmittelbar vor und nach der

Temperaturerhöhung als Maß für die Geschwindigkeitskonstante verwendet werden. In Abb. 9 sind die so erhaltenen relativen Gradienten logarithmisch als Funktion von $1/T$ aufgetragen. Vernachlässigt man, daß sich die adsorbierte Menge bei der geringen Temperaturerhöhung ein wenig geändert hat, so läßt sich aus der Neigung der Geraden die Aktivierungsenergie E_a des Chemisorptionsprozesses berechnen. Im

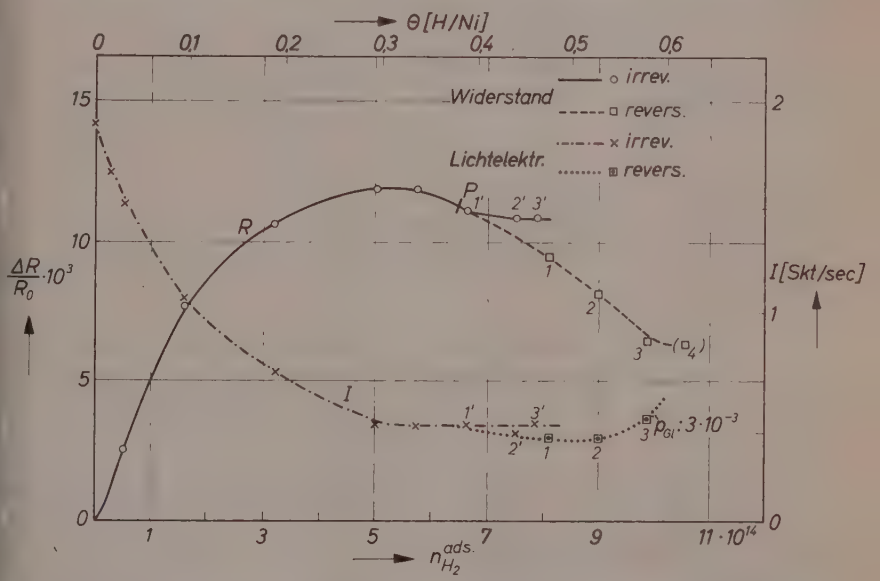


Abb. 10. Gleichzeitige Änderung von Widerstand R und lichtelektrischer Empfindlichkeit I in Abhängigkeit von der Belegung in Molekülen H_2 pro Quadratzentimeter und H-Atomen pro Ni-Oberflächenatom (Rauhigkeitsfaktor 2,5); 1, 2, 3 vor dem Abpumpen; 1′, 2′, 3′ nach dem Abpumpen, $T = 293°$ K

Gegensatz zur Adsorptionswärme nimmt der E_a-Wert mit wachsender Bedeckung von 10,8 kcal/Mol bei Z_1 bis 16,7 bei Z_3 bzw. Z_4 zu, da die Aktivität der noch freien aktiven Stellen, an denen ein Zerfall der H_2-Moleküle in Atome erfolgen kann, zunehmend geringer wird. Diese Abnahme der Aktivität dürfte auf die Wechselwirkung zwischen den bereits chemisorbierten Molekeln zurückzuführen sein, denn zwischen Z_1 und Z_2 ist die monoatomare Belegung erreicht ($17{,}5 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2 pro Quadratzentimeter Makrooberfläche).

b) Widerstand R und lichtelektrische Empfindlichkeit I bei 293° K

Die bisherigen Versuche geben Aufschluß über den Adsorptionszustand des Wasserstoffs bei Raumtemperatur im reversiblen Gebiet bei Gleichgewichtsdrucken bis zu 10^{-3} Torr. Die Verhältnisse im *irreversiblen* Gebiet der Abb. 3 bzw. 3a, in dem sich noch kein meßbarer Gleichgewichtsdruck ($\simeq 10^{-8}$ Torr) ausbildet, lassen sich durch gleichzeitige *lichtelektrische* Messungen aufklären.

Aus Abb. 10 erkennt man, daß der anfängliche Anstieg des Widerstandes R von einer sehr starken Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit I begleitet ist. Bei der irreversiblen *Abnahme* von R bleibt I fast konstant. Der im reversiblen Teil *irreversibel* adsorbierte Wasserstoff ändert weder den Widerstand (Kreise 1′, 2′, 3′) noch die lichtelektrische Empfindlichkeit (Kreuze 1′, 2′, 3′) merklich. Durch den *reversibel* adsorbierten Wasserstoff wird R stark verringert (Quadrate 1, 2, 3), I zunächst ein wenig erniedrigt (1, 2), dann erhöht (3). Diese letzte unter $3 : 10^{-3}$ Torr gemessene Empfindlichkeit kann durch Stoßionisation etwas vergrößert erscheinen.

Die anfängliche Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit deutet darauf hin, daß der bis zum Maximum von R atomar adsorbierte Wasserstoff einen Film bildet, dessen negative Belegung nach außen gerichtet ist. Es müssen also Metallelektronen (Zunahme von R) zum H-Atom hinübergezogen worden sein. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Vorstellungen, die Mignolet auf Grund seiner Kontaktpotentialmessungen bei sehr geringen Belegungen entwickelte[10], sowie früheren eigenen Untersuchungen[3,4]; die experimentellen Ergebnisse stimmen ferner mit denen von Culver, Pritchard und Tompkins[12] sowie von Sachtler und Dorgelo[9] überein.

Der vom Maximum bis zum irreversiblen Grenzpunkt P (Abb. 3a) adsorbierte Wasserstoff kann auf Grund des Verhaltens von R und I in Abb. 10 nicht molekular vorliegen, sondern dürfte zumindest zum Teil in Protonen und Elektronen zerfallen sein, die, wie schon früher[1] angenommen wurde, in die Oberfläche des Films eindiffundieren. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß I nicht geändert wird. Das Proton kann nicht wie das H_2-Molekül als Dipol wirken. Der Widerstand wird durch die abgespaltenen Elektronen erniedrigt.

Der bei weiterer Zunahme der Besetzung *reversibel* adsorbierte Wasserstoff unterscheidet sich in seinem Verhalten in bezug auf R und I zunächst nicht von dem soeben beschriebenen; daß er *atomar* vorliegt, geht auch aus Abb. 7 hervor, wie oben erwähnt wurde.

Bei noch stärkerer Besetzung nimmt der Widerstand nur noch wenig ab (4 in Abb. 10), während die lichtelektrische Empfindlichkeit ansteigt[16]. Auch MIGNOLET[10] fand bei starker Belegung, allerdings nur

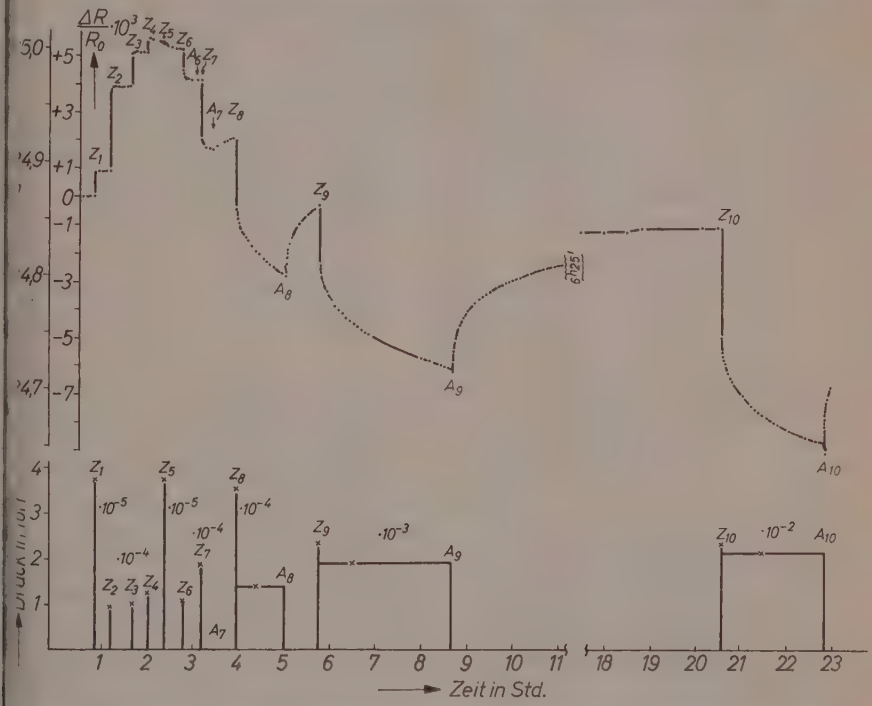


Abb. 11. Änderung von Wasserstoffdruck und elektrischem Widerstand bei der Chemisorption an einem *spektralreinen Ni*-Film von 273 °K. Zugabedruck Z bezogen auf ein Volumen von 6,9 l

bei 77 °K, ein positives Oberflächenpotential. Dieser Wasserstoff dürfte molekular vorliegen, da die lineare Abhängigkeit zwischen n und $\sqrt{p}$ in Abb. 7 von einem Gleichgewichtsdruck von $3 \cdot 10^{-3}$ Torr ab nicht mehr besteht.

c) Versuche bei 273 °K mit spektralreinem Nickel

Während bei den bisher und in dem weiter unten folgenden Abschnitt 2 beschriebenen Versuchen vakuumgeschmolzener Nickeldraht der Firma Heraeus Vacuumschmelze, Hanau, verwendet wurde, der

[16] Vgl. auch T. GÜNZLER, Dissertation Braunschweig 1956.

etwa 2% Verunreinigungen (vornehmlich *Co*, *Al*, *Si*) enthielt, werden im folgenden die Ergebnisse von Versuchen geschildert, die mit *spektralreinem* Nickel (Verunreinigungen unter 0,002%) der Firma Johnson Matthey u. Co., London durchgeführt wurden.

Wie der Vergleich von Abb. 11 und Abb. 3 zeigt, ist das Verhalten eines spektralreinen *Ni*-Films qualitativ gleich dem eines nicht spektralreinen; ein Unterschied besteht lediglich insofern, als die maximale, relative Widerstandszunahme des ersteren mit 5,6 Promille gegenüber der des letzteren mit 31 Promille bedeutend niedriger liegt. Dementsprechend ist die Widerstandsabnahme wesentlich stärker ausgeprägt, so daß bei größeren Zugaben der Widerstand unter den des unbelegten Films sinkt.

Die Widerstandsabnahmen nach Z_8, Z_9 und Z_{10} in Abb. 11 lassen erkennen, daß sich mit zunehmendem Zugabedruck der Widerstand einem niedrigeren Grenzwert nähert.

Das Widerstandsmaximum tritt bei den spektralreinen Filmen bereits bei einer Belegung von $4 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2 pro Quadratzentimeter Makrooberfläche auf, während es bei den nicht spektralreinen Filmen bei einer Belegung von $6 \cdot 10^{14}$ gefunden wurde. Auch hierin zeigt sich, daß bei den spektralreinen Filmen der mit einer Widerstandsabnahme verbundene Prozeß, der als Diffusionsvorgang gedeutet wurde, begünstigt ist.

Das Verhalten der spektralreinen *Ni*-Filme gegenüber Wasserstoff wurde mehrfach reproduziert. Der geringe Unterschied gegenüber den in Abschnitt a und b beschriebenen Versuchen kann nicht etwa auf schlechteren Vakuumbedingungen beruhen, denn bei dem Versuch in Abb. 11 stieg der maximale Restgasdruck in der Zeit vom Aufdampfen bis zur ersten Wasserstoffzugabe (auch während des Temperns) nicht über $5 \cdot 10^{-10}$ Torr.

Da das qualitative Widerstandsverhalten der spektralreinen Filme bei Wasserstoffzugabe ebenso wie das lichtelektrische Verhalten gleich sind wie bei den Filmen in Abschnitt a) und b), bleibt die dort gegebene Deutung auch für die spektralreinen Filme bestehen.

d) Kinetisches Verhalten bei der reversiblen Desorption bei 293° K

Um Aufschluß über die Vorgänge zu erhalten, die sich im reversiblen Teil der Wasserstoffadsorption bei Temperaturen in der Nähe der Raumtemperatur während der Desorption abspielen (Abb. 3 und 11), wurde die Widerstands-Zeitkurve kinetisch untersucht. In allen

Fällen, sowohl bei spektralreinen als auch bei nicht spektralreinen Filmen erhielt man den in Abb. 12 dargestellten Verlauf. Gleich nach Beginn des Abpumpens besteht eine Linearität zwischen $1/(\Delta R\infty - \Delta R)$ und t; im Anschluß daran eine solche zwischen $\log(\Delta R\infty - \Delta R)$ und t. Dabei bedeuten $\Delta R\infty$ und ΔR die zur Zeit ∞ bzw. t erfolgten Zunahmen des Widerstandes beim Wiederabpumpen des Wasserstoffs. Nach früher durchgeführten Überlegungen[15,17] entspricht die Linearität zwischen t und $1/(\Delta R\infty - \Delta R)$ einer Reaktion 2. Ordnung, die zwischen t und $\log(\Delta R\infty - \Delta R)$ einer Reaktion 1. Ordnung.

Die anfängliche Reaktion 2. Ordnung kommt offenbar durch eine Rekombination benachbarter H-Atome zustande, die sich anschließende Reaktion 1. Ordnung deutet darauf hin, daß entweder der Desorptionsprozeß oder ein Diffusionsvorgang geschwindigkeitsbestimmend wird.

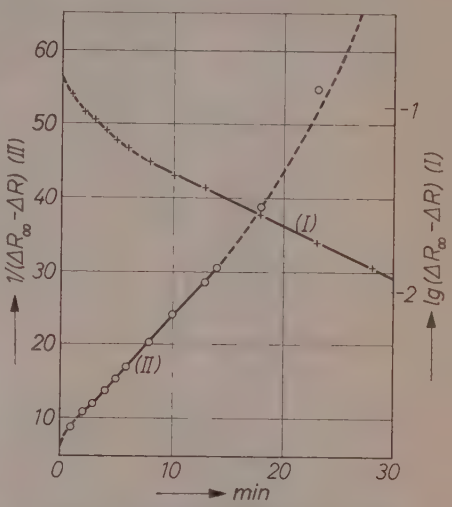


Abb. 12. Darstellung der zeitlichen Widerstandszunahme beim Abpumpen reversibel adsorbierten Wasserstoffs durch eine Reaktion 2. Ordnung (II) und 1. Ordnung (I)

2. Adsorption bei 77° und 90°K an *Ni*-Filmen von 100 Å Dicke

a) Widerstand und Wasserstoffdruck

Auch bei tiefen Temperaturen durchläuft der elektrische Widerstand des *Ni*-Films mit zunehmender Belegung ein Maximum, wie aus Abb. 13 und 13a zu ersehen ist; die Widerstandszunahme nach der Gaszugabe erfolgt ohne merklichen Zeitbedarf, da die Molekeln sehr bald an ihrem endgültigen Platz auf der Filmoberfläche gebunden sind.

---

[17] R. Suhrmann und G. Wedler, Z. physik. Chem. Neue Folge **10** (1957) 184.

Der Kurvenverlauf nach dem Überschreiten des Maximums unterscheidet sich von dem bei Raumtemperatur insofern, als sich an jeden Widerstandsabfall nach Zugabe des Wasserstoffs (Z_4 bis Z_8) ein deutlicher Anstieg anschließt, der von Mal zu Mal schwächer wird. Er dürfte wie die erste Zunahme von R der Bildung von negativ polarisierten H-Atomen zuzuschreiben sein, welche die geeignete Adsorptionsstelle erst nach einiger Zeit finden, da der Film jetzt stärker

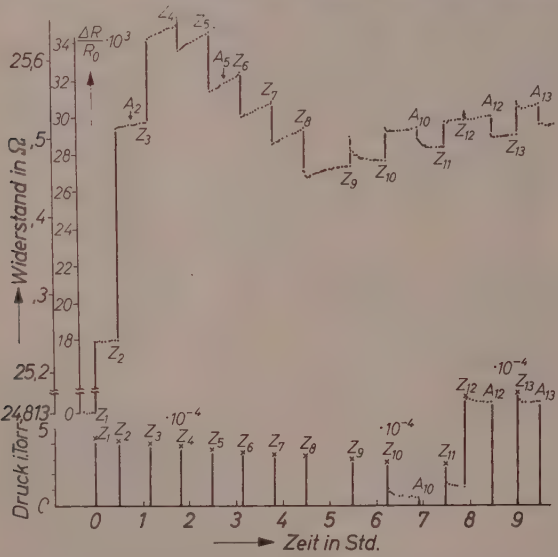


Abb. 13. Änderung von Wasserstoffdruck und elektrischem Widerstand bei der Chemisorption an einem Ni-Film von 100 Å Schichtdicke bei 90° K. Zugabedruck Z bezogen auf ein Volumen von 2,1 l

belegt ist. Die plötzliche Abnahme von R nach Z_4 bis Z_8 ist wiederum der teilweisen Dissoziation der H-Atome in Protonen und Elektronen zuzuschreiben. Auch sie verläuft mit zunehmender Belegung langsamer, wie man beim Vergleich der Abnahme von R nach Z_7, Z_8 und Z_9 erkennt.

Ein weiterer bei Raumtemperatur nicht beobachteter Effekt tritt ab Z_9 auf: Der Widerstand *steigt* jetzt bei Gaszugabe *an* und fällt erst anschließend ab. Hier muß ein neuer Vorgang den Widerstand beeinflussen, der schneller abläuft als die Widerstandsabnahme. Mit Z_9 endet der irreversible Teil, denn ab Z_{10} zeigt sich ein Gleichgewichtsdruck (unterer Kurvenzug in Abb. 13).

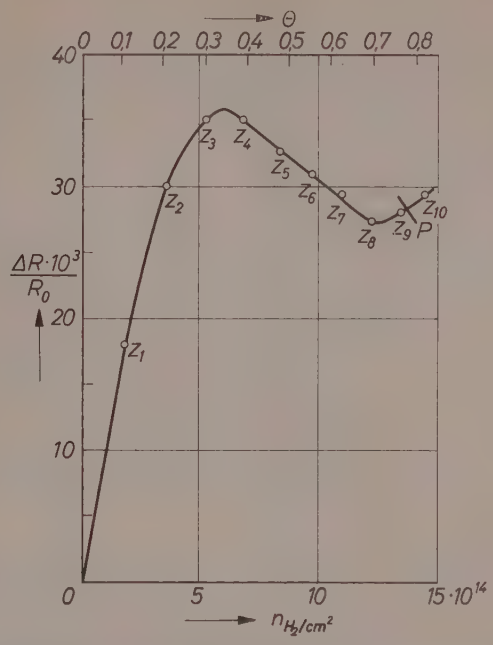


Abb. 13a. Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Zahl n pro cm² adsorbierter Wasserstoffmolekeln bei 90° K nach Abb. 13

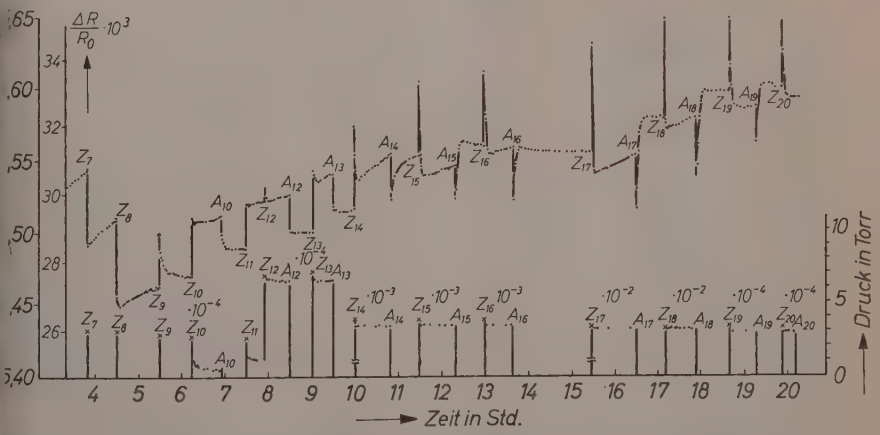


Abb. 13b. Fortsetzung der Kurvenzüge von Abb. 13 nach höheren Besetzungen mit Wasserstoff

In Abb. 13a (90 °K) ist die Widerstandsänderung der Abb. 13 in Abhängigkeit von der Besetzung mit Wasserstoff eingetragen. Sie unterscheidet sich von Abb. 3a (273 °K) dadurch, daß der irreversible Grenzpunkt P zu stärkeren Belegungen vorgerückt ist und daß sich schon im irreversiblen Teil (Z_9) die oben erwähnte Widerstands*zunahme* bemerkbar macht.

Das Verhalten im reversiblen Teil wird besonders deutlich in Abb. 13b, welche die Fortsetzung der Kurvenzüge von Abb. 13 ab Z_{14} enthält*. Wie bei Z_9 tritt nach jeder *Zugabe* ein plötzlicher Widerstandsanstieg auf, dem sich eine schnelle Abnahme anschließt. Diese geht nach einiger Zeit im allgemeinen in eine leichte Widerstandszunahme über. Beim *Abpumpen* erfolgt eine Verringerung von R und — nach Zugabe größerer Gasmengen (A_{14}) — daran anschließend eine Widerstandserhöhung.

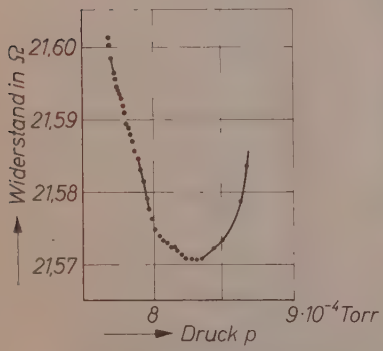


Abb. 14. Beziehung zwischen Widerstand R und Wasserstoffdruck p über dem Film nach dem Überschreiten des irreversiblen Grenzpunktes P in Abb. 13a

Zur Deutung dieser Erscheinungen wurde zunächst die Proportionalität zwischen R und p geprüft. Wie Abb. 14 zeigt, besteht keinerlei Proportionalität. Das Auftreten eines Minimums läßt erkennen, daß sich bei der Adsorption zwei Vorgänge überlagern.

Die Adsorptionsisothermen bei 77 ° und 90 °K (Abb. 15) wurden in entsprechender Weise wie die in Abb. 6 erhalten. Die aus ihnen berechneten Adsorptionswärmen ΔH_A sind in Abb. 8, Kurve b dargestellt. Sie sind bei gleichen Belegungen mit Wasserstoff bedeutend niedriger als bei Raumtemperatur. Während $\Delta_A H$ bei $n > 22 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2 pro Quadratzentimeter Makrooberfläche konstant ist und nur 0,2 kcal beträgt, steigt $\Delta_A H$ für $n < 20 \cdot 10^{14}$ mit abnehmender Belegung steil an. Da $\Delta_A H$ für $n > 22 \cdot 10^{14}$ gleich der Verdampfungswärme (219 cal) des Wasserstoffs ist, dürfte der Wasserstoff in diesem Bereich *molekular* vorliegen. Bei $n = 20 \cdot 10^{14}$ ist die monoatomare Belegung gerade überschritten (Abb. 8, Kurve b), wenn man einen Rauhigkeitsfaktor

* Die Form des Kurvenverlaufs nach Z_{14} kann durch Änderung der Zugabedrucke etwas beeinflußt werden.

der *Ni*-Filme von 2,5 annimmt[18]. Bei kleineren Belegungen ($n < 20 \cdot 10^{14}$) dagegen ist neben der molekularen eine atomare Adsorption zu diskutieren.

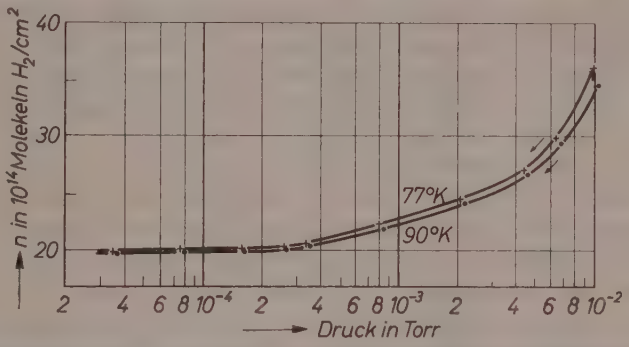


Abb. 15. Adsorptionsisothermen (Druck logarithmisch) bei 77° und 90°K

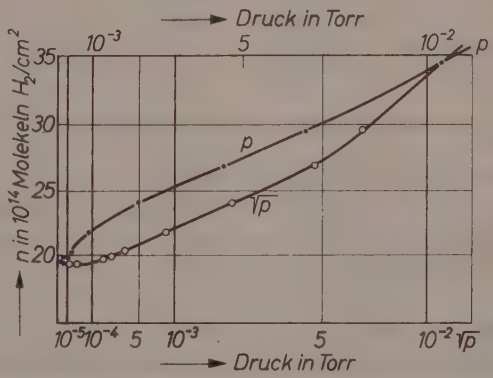


Abb. 16. Adsorptionsisotherme bei 90°K nach Abb. 15; n als Funktion von p und $\sqrt{p}$ (die Zahlen an der Abszisse geben den Druck an)

Diese Folgerungen aus den Werten für $\Delta_A H$ werden gestützt durch den Verlauf der Adsorptionsisothermen in Abb. 16. Während bei Raumtemperatur (Abb. 7) bei niedrigen Belegungen die atomare Adsorption eindeutig vorherrscht (Linearität von n *vs* $\sqrt{p}$), überwiegt bei 90°K zwischen 10^{-3} und 10^{-2} Torr Gleichgewichtsdruck die molekulare Adsorption (Linearität von n *vs* p). Bei noch kleineren

[18] R. Suhrmann, G. Wedler und G. Krüger, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 155.

Drucken vermag weder die Darstellung von n *vs* p noch die von n *vs* $\sqrt{p}$ die Verhältnisse richtig wiederzugeben (keine Linearität). Hier ist eine Überlagerung beider Adsorptionsformen anzunehmen.

Auffällig ist, daß sich bei 90 °K nicht wie bei Raumtemperatur eine Sättigung der Adsorptionsisothermen n *vs* p einstellt. Bei 90 °K wird offenbar leicht eine mehrmolekulare Belegung gebildet, wie auch aus der Gleichheit von Adsorptionswärme und Verdampfungswärme hervorgeht.

Nach diesen Ausführungen ist der reversible Kurvenverlauf ab Z_{10} in Abb. 13b in folgender Weise zu diskutieren. Die schnelle Widerstandszunahme bei Adsorption ab Z_9 kommt durch die Adsorption von molekularem Wasserstoff zustande, die anschließende Widerstandsabnahme — die besonders nach Z_{14} deutlich wird — durch die Wirkung von atomarem Wasserstoff, der in Protonen und Elektronen dissoziiert. Beim Abpumpen tritt der umgekehrte Effekt auf: Die Abnahme von R ist der Desorption des molekular adsorbierten, die anschließende Zunahme der Desorption rekombinierten, ursprünglich atomar adsorbierten Wasserstoffs zuzuschreiben.

b) Widerstand R und lichtelektrische Empfindlichkeit I bei 90 °K

Wie bei Raumtemperatur nimmt I auch bei 90 °K bis zum Widerstandsmaximum stark ab (Abb. 17) entsprechend der Adsorption eines negativen Films von atomarem Wasserstoff. Im Gegensatz zum Verhalten bei 293 °K setzt sich diese Abnahme jedoch monoton bis zum irreversiblen Grenzpunkt P fort. Damit stimmt überein, daß sich in Abb. 13 und 13b bei Z_4 bis Z_8 an jede Abnahme von R eine deutliche Zunahme anschließt. Es erfolgt also nach dem Überschreiten des Maximums nicht nur eine Dissoziation bis zu Protonen und Elektronen wie bei Raumtemperatur, sondern gleichzeitig eine Adsorption von negativ polarisierten H-Atomen. Dieser Prozeß macht sich bei Raumtemperatur nicht in dem Maße bemerkbar, weil die Protonen und Elektronen in den Film eindiffundieren können, so daß sich das Gleichgewicht nach den letzteren zu verschiebt. Ähnliche Verhältnisse wurden bei der Chemisorption von Wasserstoff an Platin-Filmen bei 293° und 90 °K beobachtet[15]; nur tritt in diesem Fall der Diffusionsprozeß stärker hervor.

Im *reversiblen* Teil der Kurven in Abb. 17 ändert sich I nach dem Abpumpen (irreversible Adsorption) kaum (2′, 3′), R nimmt etwas zu (1′, 2′, 3′). Vor dem Abpumpen jedoch (reversible Adsorption) steigt I

deutlich an, was durch molekular adsorbierten und positiv polarisierten Wasserstoff zu erklären ist*. Die gleichzeitige Widerstandszunahme (1, 2) zeigt an, daß bei dieser Adsorption auch Metallelektronen beansprucht werden im Sinne einer Vergrößerung der Elektronenkonzentration zwischen Molekel und Metall, ähnlich wie bei der Adsorption von *Xenon*[3] und Benzol[18] an *Ni*-Filmen. Die reversible Widerstandsabnahme bei 3 entspricht dem Verhalten in Abb. 13b ab Z_{15}.

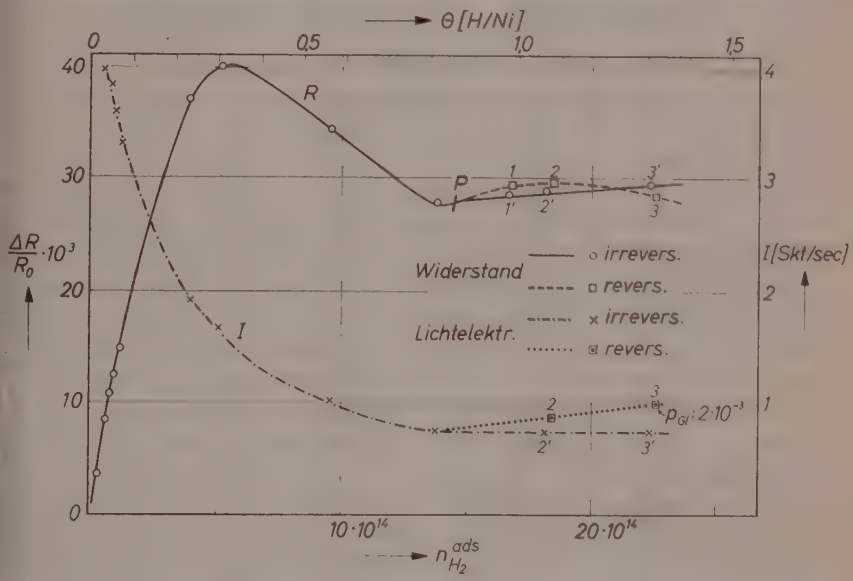


Abb. 17. Gleichzeitige Änderung von Widerstand R und lichtelektrischer Empfindlichkeit I in Abhängigkeit von der Belegung n in Molekülen H_2 pro Quadratzentimeter und θ in H-Atomen pro Ni-Oberflächenatom (Rauhigkeitsfaktor 2,5); 1, 2, 3 vor dem Abpumpen; 1′, 2′, 3′ nach dem Abpumpen; $T = 90°$ K

c) Versuche bei 90° K mit spektralreinem Nickel

Während sich im Widerstandsverhalten bei Raumtemperatur bei Verwendung spektralreinen Nickels gegenüber den Versuchen mit nicht spektralreinem zwar keine qualitativen, jedoch quantitative Unterschiede zeigten, ist der Widerstands-Zeitverlauf bei 90° K bei beiden Nickelsorten auch quantitativ fast der gleiche. Lediglich die Lage des Maximums wird wie bei Raumtemperatur von $6 \cdot 10^{14}$ nach

* Vgl. auch die Zitate 3, 10 und 16.

$4 \cdot 10^{14}$ Molekeln H_2 pro Quadratzentimeter Makrooberfläche verschoben. Das lichtelektrische Verhalten stimmt in beiden Fällen überein.

Die Verschiebung des Maximums bei gleicher Höhe deutet darauf hin, daß die *Oberflächen* der Filme in beiden Fällen etwas verschieden sein müssen. Die Bevorzugung des Diffusionsvorganges bei Zimmertemperatur deutet andererseits an, daß auch die *Struktur* des spektralreinen *Ni*-Films von der des nicht spektralreinen etwas abweicht.

IV. Schluß

Die geschilderten Versuche ergeben, daß bei der Adsorption von Wasserstoff an *Ni*-Filmen drei verschiedene Adsorptionstypen zu unterscheiden sind: 1. Atomar adsorbierter, negativ polarisierter Wasserstoff, der den Mechanismus der Stromleitung behindert; 2. atomar adsorbierter, zumindest zum Teil in Protonen und Elektronen zerfallener Wasserstoff, der bei Raumtemperatur bis zu einem gewissen Grade in die Filmoberfläche eindiffundieren kann und die Stromleitung begünstigt; 3. molekular adsorbierter Wasserstoff, der hauptsächlich bei 90°K nachgewiesen werden konnte und der die Stromleitung behindert; er ist zumindest teilweise positiv polarisiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 353–362 (1959)

Eine Blitzlichtapparatur zur Untersuchung schnell verlaufender protolytischer Reaktionen

Von

K. Breitschwerdt und A. Weller

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 17. 4. 59)

Es wird eine Methode beschrieben, bei der durch Lichtblitze von 100 Wsec Energie und 8 μsec Halbwertsdauer elektrolytische Dissoziationsgleichgewichte kurzzeitig gestört und die Absorptionsspektren der entstandenen dissoziierten Moleküle gemessen werden können. Die Untersuchungen wurden an wäßrigen Lösungen von Oxypyrentrisulfonat und einer Reihe von Naphtholsulfaten durchgeführt.

Einleitung

Durch Anwendung der bei kurzzeitigen Gasentladungen hoher Energie erzeugten Lichtblitze ist es möglich, kurzlebige Zwischenprodukte photochemischer Reaktionen in meßbarer Konzentration zu erhalten[1-8]. Die mit dieser Blitzlichtmethode erzeugten Zwischenprodukte können dann spektroskopisch nachgewiesen oder in ihrem kinetischen Verhalten photometrisch (z. B. mit oszillographischer

[1] G. Porter, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **200** (1950) 284. N. K. Bridge und G. Porter, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **244** (1958) 259, 276.

[2] N. Davidson, R. Marshall, A. E. Larsh und T. Carrington, J. chem. Physics **19** (1951) 1311. — R. Marshall und N. Davidson, J. chem. Physics **21** (1953) 659.

[3] R. Livingston und V. A. Ryan, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 2176.

[4] G. J. Mains, J. L. Roebber und G. K. Rollefson, J. physic. Chem. **59** (1955) 733.

[5] K. Breitschwerdt, Th. Förster und A. Weller, Naturwissenschaften **43** (1956) 443.

[6] L. I. Grossweiner und M. S. Matheson, J. physic. Chem. **61** (1957) 1089.

[7] S. Claesson und L. Lindqvist, Arch. Kemi **11** (1957) 535.

[8] H. T. Witt, Z. physik. Chem. Neue Folge **14** (1958) 127.

Registrierung) untersucht werden. Im ersten Fall wird mittels eines Spektroblitzes zu einer bestimmten Zeit während des Photolyseblitzes oder danach mit einem Spektrographen das gesamte Absorptionsspektrum aufgenommen. Im zweiten Fall wird bei einer charakteristischen Wellenlänge mit Hilfe einer zeitlich konstanten Lichtquelle, SEV und Oszillograph die Zeitabhängigkeit der Konzentration der Zwischenprodukte gemessen.

Über den Nachweis der elektrolytischen Dissoziation angeregter aromatischer Oxyverbindungen[9] mit Hilfe der Blitzlichtmethode wurde in einer früheren Mitteilung[5] bereits kurz berichtet. In diesem Fall entstehen in neutraler oder schwach saurer wäßriger Lösung über die Prozesse:

$$\begin{array}{ccc} ROH \cdot H_2O & \xrightarrow{(2)} & RO^- + H_3O^+ \\ {\scriptstyle (1)}\uparrow & & \downarrow{\scriptstyle (3)} \\ ROH \cdot H_2O & \overset{(4)}{\rightleftarrows} & RO^- + H_3O^+ \end{array}$$

(1) Anregung mit Blitzlicht,
(2) Protonenabspaltung im angeregten Zustand,
(3) Fluoreszenzemission (Desaktivierung),

dissoziierte Moleküle RO^-, deren mittlere Lebensdauer im wesentlichen durch die Relaxationszeit des protolytischen Gleichgewichts[(4)] bestimmt ist. Zum Nachweis der entstandenen RO^--Moleküle im Absorptionsspektrum wurde dabei die in Abb. 1 gezeigte Anordnung verwendet. Eine wendelförmige Entladungsröhre *B* von 120 cm gestreckter Länge umgibt zwei zylindrische Küvetten *K 1* und *K 2*, die mittels eines an einem Ende der Röhre angebrachten Bogens, der bei Durchsicht durch die Windungen als Durchmesser erscheint, in Längsrichtung durchstrahlt werden. Diese beiden Strahlengänge gehen durch einen Hüfner-Kondensor, der dafür sorgt, daß auf der Photoplatte im Spektrographen zwei nebeneinanderliegende Spektren entstehen, die sich nicht überdecken. Die Röhre (von der Firma Vakuumtechnik, Erlangen) ist aus Glas und mit Xenon von 50 mm Hg Druck gefüllt. Zum elektrischen Betrieb der Röhre genügten die in Abb. 2 gezeigten Bauteile *Hsp I*, *Z I* und *Zs*. Bei einer Spannung von 13000 V beträgt die Entladungsenergie etwa 90 Wsec.

---

[9] Th. Förster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54** (1950) 42, 531. — A. Weller, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 661. — Z. physik. Chem. Neue Folge **17** (1958) 224.

Die hier gewählte Anordnung, bei der gleichzeitig mit der Bestrahlung das Absorptionsspektrum aufgenommen wird, war wegen der relativ langen Blitzdauer notwendig. Die Halbwertsdauer von 60 μsec ist größer als die mittlere Lebensdauer der entstehenden

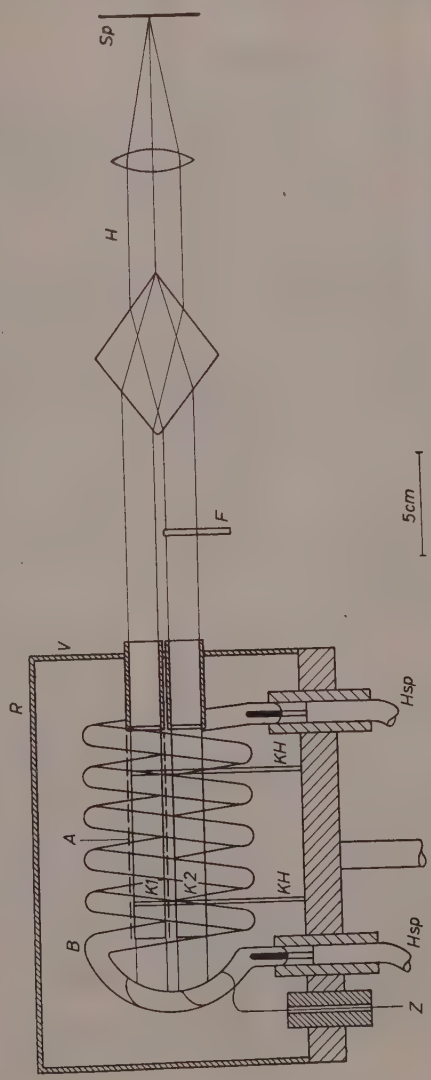


Abb. 1. Blitzlichtapparatur zum absorptionsspektroskopischen Nachweis der elektrolytischen Dissoziation angeregter Moleküle. *A* Abdeckrohr, *B* Blitzröhre, *F* Neutralfilter, *H* Hüfner-Kondensor, *Hsp* Hochspannungszuführung, *K1* und *K2* Küvetten, *KH* Küvettenhalter, *R* Reflexionsgehäuse, *Sp* Spektrograph, *V* Vorderwand, *Z* Zündspannungszuführung

RO^--Moleküle, so daß diese am Ende des Blitzes nicht mehr nachweisbar sind. Um die Zeitabhängigkeit der RO^--Konzentration untersuchen zu können, war daher eine Blitzlichtapparatur mit wesentlich geringerer Halbwertsdauer des Photolyseblitzes und mit getrenntem Spektroblitz erforderlich, über die hier im einzelnen berichtet werden soll.

Apparatur

Das Blockschema für die neue spektrographische Anordnung ist in Abb. 2 wiedergegeben[10]. Die Küvetten mit der Lösung werden mit der Photolyseblitzlampe *Pb* bestrahlt, und das Absorptionsspektrum wird mittels Spektroblitzlampe *Sb* und Spektrograph *Sp* aufgenommen. Beide Lampen sind je für sich mit einer Hochspannungsquelle *Hsp* verbunden. Die Entladungen in der Photolyseblitzlampe und der Spektroblitzlampe werden durch einen Hochspannungsstoß der Zündung *Z I* bzw. *Z II* ausgelöst.

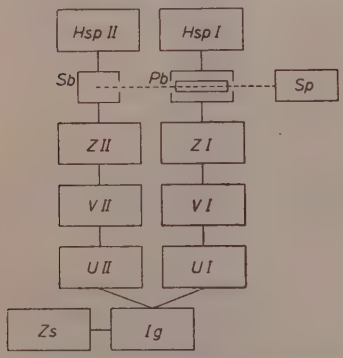


Abb. 2. Blockschema. *Hsp* Hochspannung, *Sb* Spektroblitzlampe, *Pb* Photolyseblitzlampe, *Sp* Spektrograph, *Z* Zündung, *V* Verstärker, *U* Univibrator, *Ig* Impulsgeber, *Zs* Zeitschalter

Zur ausreichenden Schwärzung der Photoplatte im Spektrographen genügte in der Regel nicht ein einziger Blitz. Um sowohl Photolyse- wie Spektroblitze von gleicher Intensität zu erhalten, müssen die Aufladezeiten der Kondensatoren konstant sein. Dies erreicht man mit dem Zeitschalter *Zs*, der in einstellbaren Zeiten (0,1 bis 90 sec) kurzzeitig einen Impulsgeber *Ig* in Betrieb setzt, dessen erster Nadelimpuls (Anstiegszeit $< 10^{-7}$ sec) zwei Univibratoren *U I* und *U II* aus dem stabilen in ihren in stabilen Zustand versetzt, von wo sie nach einstellbaren Zeiten wieder in den Ausgangszustand zurückkippen. Der Zeitabstand zwischen den beiden dabei entstehenden Impulsen kann von $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ bis 0,2 sec variiert werden. Die beiden Impulse werden verstärkt (*V I* und *V II*) und dann *Z I* bzw. *Z II* zur Auslösung der Zündung zugeführt.

[10] Einzelheiten und Schaltskizzen siehe bei K. Breitschwerdt, Dissertation, Stuttgart 1958.

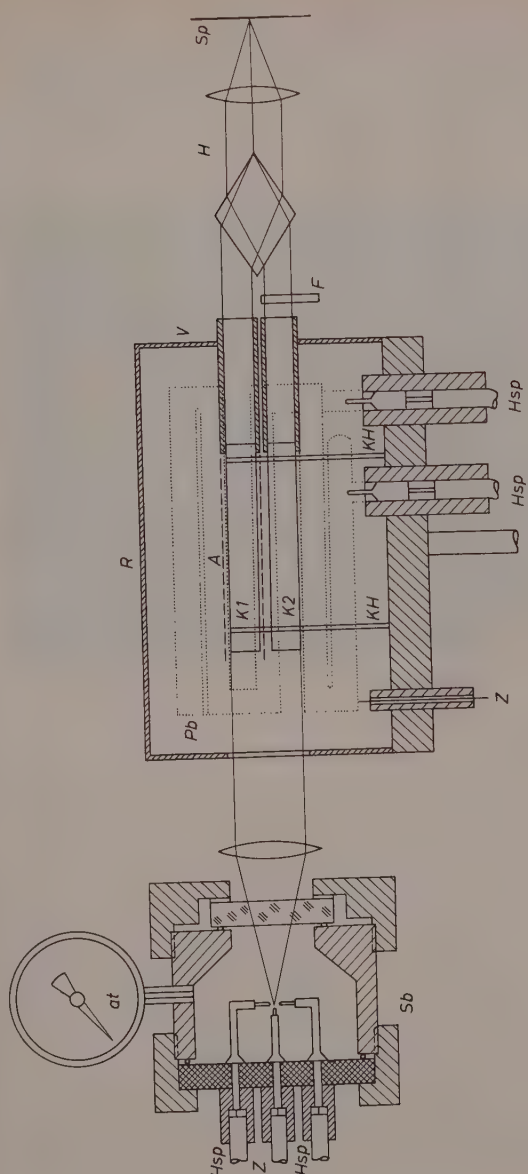


Abb. 3. Blitzlichtapparatur mit getrenntem Photolyse- und Spektroblitz. *A* Abdeckrohr, *F* Neutralfilter, *H* HÜFNER-Kondensor, *Hsp* Hochspannungszuführung, *K1* und *K2* Küvetten, *KH* Küvettenhalter, *Pb* Photolyseblitzröhre, *R* Reflexionsgehäuse, *Sb* Spektroblitzlampe, *Sp* Spektrograph, *V* Vorderwand, *Z* Zündspannungszuführung

Die Anordnung der Blitzlampen zeigt Abb. 3. Die beiden Quarzküvetten *K 1* und *K 2* befinden sich auf dem Küvettenhalter *KH* in der Mitte des Reflexionsgehäuses *R* mit abnehmbarer Vorderwand *V*. Sie haben eine Schichttiefe von 10 cm und einen inneren Durchmesser von 1,2 cm. Eine Küvette kann mittels eines Abdeckrohres *A* gegen Bestrahlung durch die Photolyseblitzröhre *Pb* geschützt werden. Die

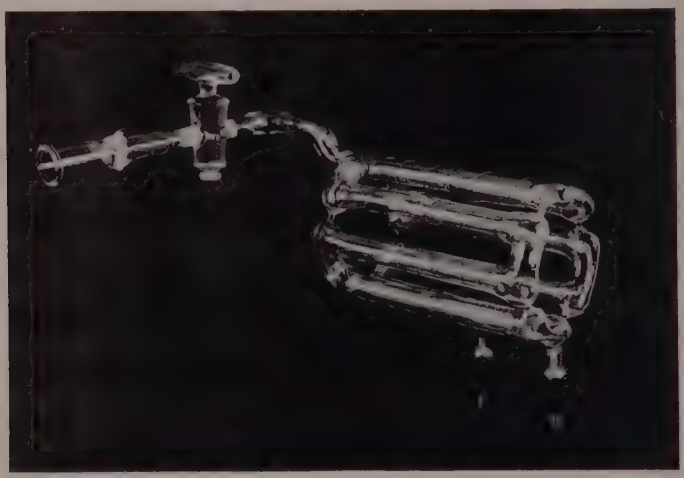


Abb. 4. Photolyseblitzröhre geringer Selbstinduktion

Streulichtschutzrohre sollen seitlichen Lichteinfall in den Strahlengang verhindern. Hochspannung und Zündung werden durch Vinidurisolationen ins Innere des Gehäuses geführt. Das Licht der Spektroblitzlampe *Sb* wird mit einer Linse parallel gemacht und kann im unteren Strahlengang vor Eintritt in den Hüfner-Kondensor *H* durch Neutralfilter meßbar geschwächt werden. Dann trifft es auf den Eintrittsspalt eines Hilger-Quarzspektrographen.

Um die Entladungsdauer zu verkürzen, wurde für die Photolyseblitzröhre die in Abb. 4 gezeigte Form gewählt. Acht parallel auf einem Zylindermantel von 6,5 cm Durchmesser liegende 12 cm lange Quarzrohre von 1,3 cm Außendurchmesser sind durchgehend miteinander verbunden, so daß eine zusammenhängende Entladungsröhre entsteht. Je zwei benachbarte Längsrohre werden bei der Entladung in entgegengesetzter Richtung vom Strom durchflossen, wodurch sich eine Art bifilarer Anordnung ergibt und die Selbstinduktion herab-

gesetzt wird. Die Röhre ist mit einem dünnen Draht umwickelt, der als kapazitiv wirkende Zündung dient. Die verwendeten massiven Elektroden aus *V2A*-Stahl wurden in die Enden der Entladungsröhre bis zu einer Einkerbung eingeschoben und mit Picein abgedichtet. Die Röhre wurde mit Xenon unter einem Druck von 120 mm Hg gefüllt. Bei diesem Druck sprach die kapazitive Zündung gut an, während bei der Betriebsspannung von 20000 V noch keine Selbstzündung eintreten konnte. Bei Verwendung einer Kapazität von $^1/_2\,\mu$F konnte mit dieser Röhre eine Blitzentladung mit einer Energie von 100 Wsec und 8 μsec Halbwertsdauer erzielt werden. Die wirksame Lichtausbeute wurde im Spektralbereich zwischen etwa 200 und 450 mμ (dieses entspricht ungefähr dem Absorptionsbereich der untersuchten Oxyverbindungen) in den Küvetten mit Ferrioxalataktinometer-Lösung[11] zu $\sim 2 \cdot 10^{17}$ Quanten pro Blitz bestimmt. Dies entspricht pro Küvette und Blitz etwa $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ Einstein/Liter.

Die Spektroblitzlampe ist eine Hochdrucklampe. Damit lassen sich Blitze kürzerer Dauer erzeugen. Sie ist aus Stahl höherer Festigkeit gefertigt. Auf den zylindrischen Innenteil sind an beiden Enden Schraubringe aufgeschraubt. Der vordere Schraubring preßt eine 1,2 cm dicke Quarzplatte gegen das Gehäuse. Die Lichtaustrittsöffnung hat einen Durchmesser von 4 cm. Der hintere Schraubring preßt eine 1 cm dicke Pertinaxplatte an, die gleichzeitig als Halterung für die Hochspannungselektroden *Hsp* und die Zündelektrode *Z* dient. Die im Inneren des Gehäuses abgewinkelten Hochspannungszuführungen sind aus Messing und haben an ihren Enden Bohrungen, in welche die Wolframelektroden eingeführt sind. Die Zuführungen können um ihre Längsachse gedreht werden, wodurch sich der Elektrodenabstand zwischen 0 und 2 cm verändern läßt. Gearbeitet wurde mit 7 mm Elektrodenabstand. Die Lampe ist für einen Maximaldruck von 10 at gebaut. Zur Druckmessung dient ein in das Gehäuse eingeschraubtes Manometer. Als Füllgas wurde Argon unter einem Druck von 8 at verwendet, die Spannung betrug 15000 V, die verwendete Kapazität war 0,01 μF. Die Halbwertsdauer der Blitzentladung betrug etwa 1 μsec.

Durchführung der Messungen

Zur qualitativen Untersuchung, ob bei Belichtung eine Absorptionsänderung eintritt, wurden beide Küvetten mit Meßlösung gefüllt

[11] C. G. Hatchard und C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. **A** **235** (1956) 518.

und eine davon durch das Abdeckrohr gegen den Photolyseblitz geschützt. Eine etwaige Absorptionsänderung konnte dann durch Vergleich der beiden nebeneinander liegenden Spektren auf der Photoplatte nachgewiesen werden.

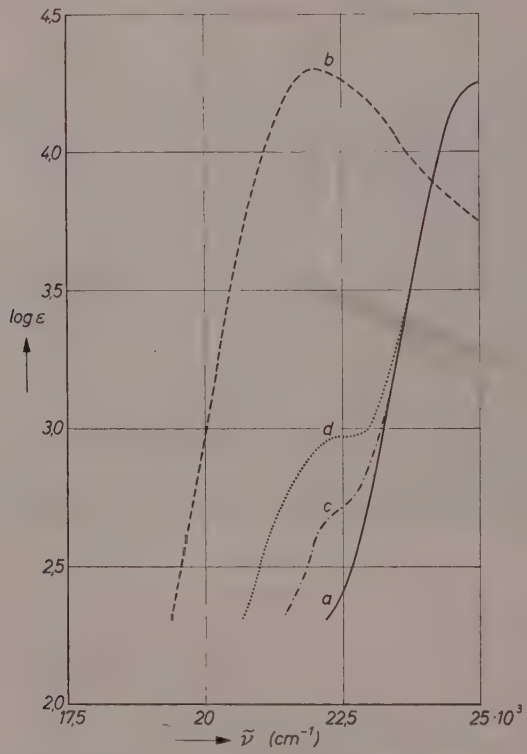


Abb. 5. Absorptionsspektren von 3-Oxypyren-5,8,10-trisulfonat in wäßriger Lösung. *a* bei $pH = 1$, *b* bei $pH = 13$, *c* bei $pH = 5{,}5$ (alle ohne Belichtung); *d* bei $pH = 5{,}5$; 15 μsec nach Beginn des Photolyseblitzes

Zur quantitativen Messung des Absorptionsspektrums bei Belichtung wurde die untere Küvette mit reinem Lösungsmittel gefüllt und das Licht in diesem Strahlengang durch Neutralfilter definiert geschwächt. Durch Aufsuchen von Stellen gleicher Schwärzung der beiden Spektren auf der Photoplatte wurden für jedes Neutralfilter ein oder mehr Punkte des Absorptionsspektrums erhalten. Diese

Methode ist von Platten- und Entwicklungseinflüssen weitgehend unabhängig.

Die Konzentration der Oxyverbindungen in den untersuchten wäßrigen Lösungen betrug $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Der pH-Wert wurde durch Zugabe geringer Mengen sehr verdünnter Perchlorsäure oder Natronlauge eingestellt. Die Oxyverbindung selbst diente dabei als Indikator, so daß durch spektrophotometrische Messung der vorliegenden RO^--Konzentration $[RO^-]_0$ mit einem Zeiss MQ4-Spektralphotometer der pH-Wert bestimmt werden konnte. Er wurde so gewählt, daß einerseits in der unbelichteten Lösung nur wenig Moleküle dissoziiert vorlagen und andererseits die mit dem pH-Wert zunehmende Relaxationszeit möglichst lang wurde.

Meßergebnisse

Wie bereits die qualitative Untersuchung zeigte, traten im Bereich der langwelligen Maximalabsorption der dissoziierten Oxyverbindungen Absorptionserhöhungen auf, die auf photochemisch gebildete RO^--Moleküle hindeuteten. Die Ergebnisse der quantitativen Untersuchung sind in Tab. 1, sowie in den Abb. 5 und 6 dargestellt, und zwar für einen Zündungsabstand von 15 μsec zwischen Photolyse- und Spektroblitz. Abb. 5 zeigt die Absorptionsspektren von Oxypyrentrisulfonat, wie sie ohne Belichtung bei $pH = 1$ (ROH), $pH = 13$ (RO^-) und $pH = 5{,}5$ vorliegen. Bei Belichtung erhält man im Bereich um 22500 cm^{-1} eine Absorptionserhöhung, die einer Zunahme der RO^--Konzentration ($\Delta[RO^-]$) von $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ Mol/l entspricht. Bei 2,5-Naphtholsulfonat (Abb. 6) und den anderen Naphtholsulfonaten (Tab. 1) erhält man ähnliche Ergebnisse.

Tabelle 1. *Photodissoziation aromatischer Oxyverbindungen 15 μsec nach Beginn des Photolyseblitzes*

Substanz	pK	$[RO^-]_0$ Mol/l	pH	$\Delta[RO^-]$ Mol/l
3-Oxypyren-5,8,10-trisulfonat	7,3	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	5,5	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
1,4-Naphtholsulfonat	8,2	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	5,7	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$
2,5-Naphtholsulfonat	9,2	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$	6,0	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$
2,6-Naphtholsulfonat	9,1	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$	5,9	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$
2,7-Naphtholsulfonat	9,2	$4{,}0 \cdot 10^{-8}$	6,1	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$
2,8-Naphtholsulfonat	9,4	$3{,}5 \cdot 10^{-8}$	6,2	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$

Bei einem Blitzabstand von 20 μsec ist die Absorptionserhöhung bereits soweit zurückgegangen, daß eine quantitative Auswertung nicht mehr möglich ist. Bei mehr als 25 μsec Abstand ist sie verschwunden. Daraus ergibt sich eine Relaxationszeit von 5 bis 10 μsec für die Wiedereinstellung des gestörten Dissoziationsgleichgewichts. Über die Bestimmung der Relaxationszeit durch oszillographische Registrierung des Zeitverlaufs wird demnächst[12] berichtet.

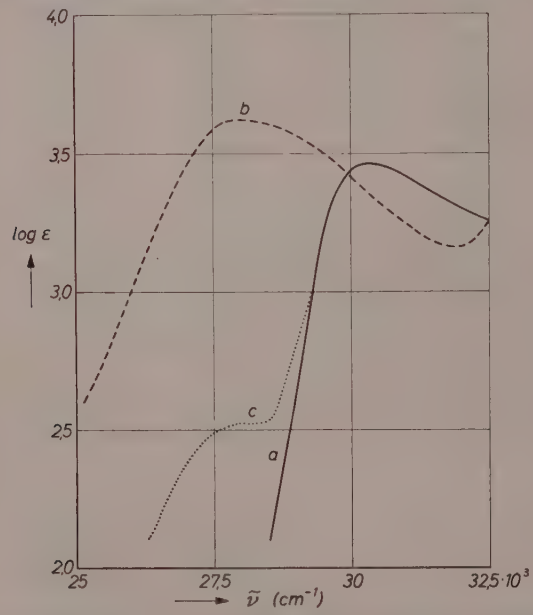


Abb. 6. Absorptionsspektren von 2-Naphthol-5-sulfonat in wäßriger Lösung. *a* bei $pH = 1$, *b* bei $pH = 13$ (alle ohne Belichtung), *c* bei $pH = 6{,}0$; 15 μsec nach Beginn des Photolyseblitzes

Herrn Prof. Dr. Th. Förster möchten wir für sein stetes, förderndes Interesse herzlich danken. Der Research Corporation, New York, danken wir für die Bereitstellung der Mittel zum Bau der Apparatur und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für das zur Verfügung stehende Zeiss-Spektralphotometer.

Laboratorium für physikalische Chemie, Stuttgart-N, Wiederholdstraße 15

[12] K. Breitschwerdt und A. Weller, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) im Druck.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 363–366 (1959

Kurze Mitteilungen

Das thermodynamische Verhalten des Systems *Ar—Kr*

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. 4. 1959)

Ein theoretisches Verständnis des Verhaltens flüssiger Mischungen ist am einfachsten bei kugelförmigen Molekülen zu erwarten. Deshalb erschienen Messungen an Edelgassystemen angebracht.

Infolge des großen Siedepunktunterschieds der einzelnen Edelgase und des starken Dampfdruckanstiegs, beim kleinen Intervall zwischen Schmelz- und Siedepunkt, kommt für isotherme Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtsmessungen bei Unterdruck nur das System *Ar—Kr* in Frage. Begrenzt durch die von H. Veith und E. Schröder[1] experimentell gefundene Liquiduskurve lassen sich nur auf der Argon-reichen Seite des Systems zwischen 85 und 90 °K Messungen ausführen.

Die zunächst aufgebaute Apparatur wurde mit Messungen am System N_2—O_2 bei 77,5 °K getestet und mit den thermodynamisch konsistenten Messungen von G. T. Armstrong[2] verglichen. Die Ergebnisse standen innerhalb unserer Meßgenauigkeit in guter Übereinstimmung mit diesen Literaturwerten.

Die Analyse der flüssigen und gasförmigen Phase erfolgte mit einer elektromagnetischen Gasdichtewaage, die Temperaturmessung mit einem Sauerstoff-Dampfdruckthermometer. Zur Thermostatierung wurde ein Kryostat ähnlich dem von R. B. Scott[3] beschriebenen benutzt.

Reinheit der verwendeten Edelgase (Molekulargewichte, gemessen):

$$M_{Ar} = 39{,}92_2 \pm 0{,}02;\ M_{Ar} = 39{,}944 \text{ (internationale Tabelle)}$$
$$M_{Kr} = 83{,}73_1 \pm 0{,}02;\ M_{Kr} = 83{,}80 \text{ (internationale Tabelle).}$$

---

[1] H. Veith und E. Schröder, Z. physik. Chem., Abt. A **179** (1937) 16.

[2] G. T. Armstrong, J. M. Goldstein and D. E. Roberts, J. Res. nat. Bur. Standards **55** (1955) 265.

[3] R. B. Scott and F. G. Brickwedde, J. Res. nat. Bur. Standards **6** (1931) 401.

Messungen bei 88,05 °K ergaben eine überraschend starke positive Abweichung der Totaldruckkurve vom RAOULTschen Gesetz (Abb. 1). Die positive Abweichung ist bedeutend stärker als beim System

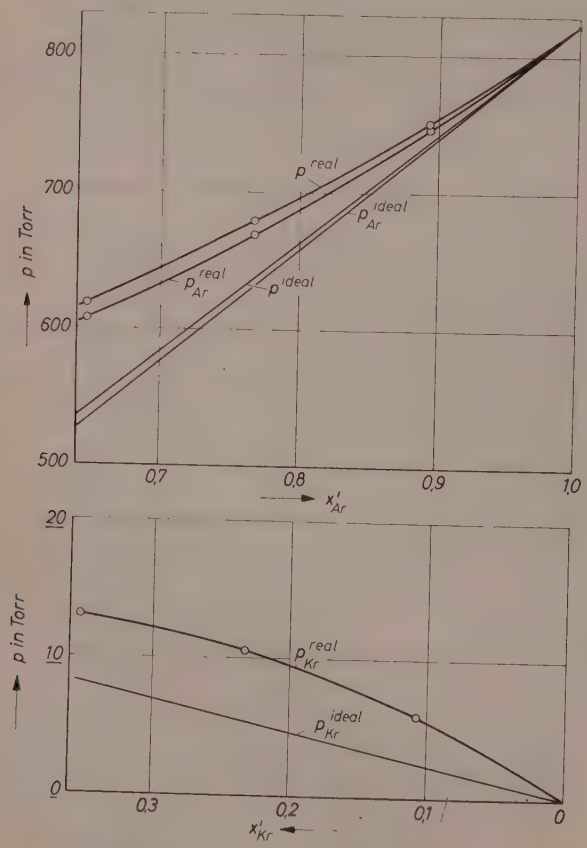


Abb. 1 Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtsmessungen für das System *Ar Kr* bei 88,05°K. Der Druck ist in zwei Maßstäben aufgetragen. p_2 ideal wurde für den flüssigen Zustand extrapoliert.

N_2—O_2, welches als nahezu ideal anzusehen ist. Die Abweichung beträgt 11% in p bei 30 Mol-% *Kr* in der Flüssigkeit. Die Gültigkeit der Grenzgesetze von RAOULT und HENRY für die Partialdrucke wurde für beide Systeme bestätigt. Als Folge der positiven Abweichung der

Totaldruckkurve resultieren große $\Delta\overline{G}^E$-Beträge (Abb. 2) und die kleineren Trennfaktoren (Abb. 3) beim System Ar—Kr: $\alpha^{ideal} \approx 33$ bei 88,05 °K.

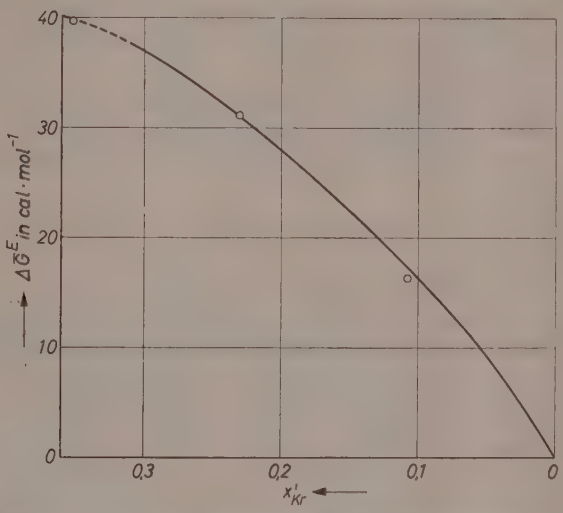


Abb. 2. $\Delta\overline{G}^E$ = Kurve für die gemessenen Werte des Systems Ar—Kr bei 88,05 °K

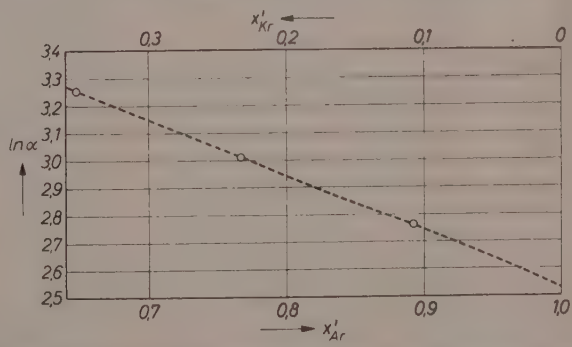


Abb. 3. Trennfaktor α für die gemessenen Werte des Systems Ar—Kr bei 88,05°K

Weitere Messungen sind geplant; über die Versuche soll demnächst ausführlich berichtet werden. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit Messungen von J. F. Walling und G. D. Halsey jr.[4], die

[4] J. F. Walling and G. D. Halsey jr., J. physic. Chem. **62** (1958) 752.

den Total-Druckverlauf der Ar—Kr-Schmelze bei konstanten Temperaturen untersuchten. In einer früheren Arbeit haben HALSEY und Mitarbeiter[5] ein gleiches Ergebnis beim System Kr—Xe gefunden. Nach einem Ansatz von PRIGOGINE und Mitarbeitern[6,7] ergab sich für $x'_{Ar} = 0{,}7$ bei 88 °K ein $\Delta G^E \approx 40$ [cal · mol^{-1}] in guter Übereinstimmung mit der Messung.

Herrn Professor Dr. W. JOST danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit.

Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

H. SCHMIDT

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

---

[5] M. P. FREEMAN and G. D. HALSEY jr., J. physic. Chem. **60** (1956) 1119.

[6] I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS and V. MATHOT, The Molecular Theory of Solutions, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1957) 215.

[7] I. PRIGOGINE and A. BELLEMANS, Discuss. Faraday Soc. **15** (1953) 80.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 367–370 (1959)

Gas Chromatography Detection by Labeling with Radioactive Reagents

With 3 figures

(Received June 8, 1959)

In liquid chromatography, radioactivity has long been used for the detection of traces of substances. There are, essentially, three ways of preparing a chromatogram for tracer analysis: 1. labeling the sample before the chromatography[1]; 2. (neutron) activation of the substances after the chromatography[2]; 3. treatment of the chromatographed ingredients with a labeled reagent[2,3]. This latter method, however, has not been very successful. Its sensitivity is impaired by impurities hard to eliminate from liquids and solids (paper), and no single radioactive reagent has yet been found to be generally applicable.

The prevalent use of radioactivity in gas chromatography detection has been the employment of β-radiation for the determination of vapor components by their ionization cross sections[4]. Of the three methods of tracer analysis, however, only the first one, involving labeled samples, has been utilized[5–11]. Although gas phase reactions with radiochemicals

[1] A. S. Keston, S. Udenfriend and M. Levy, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 3151.

[2] F. P. W. Winteringham, A. Harrison and R. G. Bridges, Nucleonics No. 3 **10** (1952) 52.

[3] P. C. Erkelens van, Nature [London] **172** (1953) 357.

[4] C. H. Deal, J. W. Otvos, V. N. Smith and P. S. Zucco, Analytic. Chem. **28** (1956) 1958.

[5] O. Hahn and F. Strassmann, Naturwissenschaften **28** (1940) 455.

[6] R. J. Kokes, H. Tobin jr. and T. H. Emmett, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 5860.

[7] J. B. Evans and J. E. Willard, J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 2908.

[8] A. H. Gordus and J. E. Willard, J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 4609.

[9] C. Moussebois and G. Duyckaerts, J. Chromatog. **1** (1958) 200.

[10] R. Wolfgang and F. S. Rowland, Analytic. Chem. **30** (1958) 903.

[11] P. Riesz and K. E. Wilzbach, J. Physic. Chem. **62** (1958) 6.

are nothing new[12–14], they have not yet been applied for the above-mentioned third method of tracer analysis. The purpose of this paper is to introduce the method of gas chromatography detection based on treatment of the chromatographed vapors with a labeled reagent, and to adapt this method to use in gas-liquid partition chromatography.

Gas-liquid chromatography is largely independent of the nature of the inert carrier gases chosen, and several of these—as for example helium—can easily be rendered extremely pure. Organic compounds,

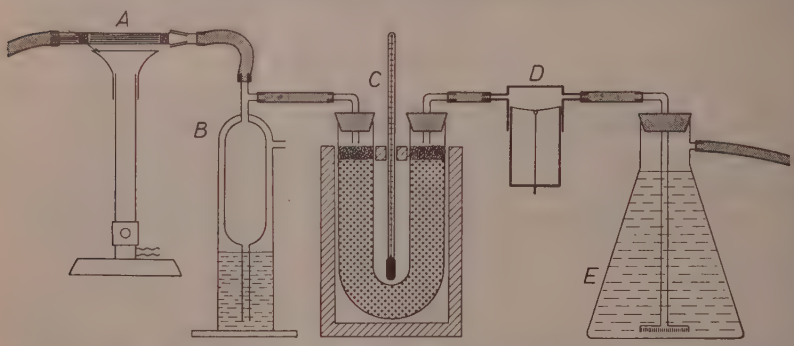


Fig. 1. Simple demonstration apparatus. Eventual leaks are countered by maintaining a slight excess pressure before the U-tube and lowered pressure after it.

A. Silica combustion chamber containing CuO, with grid (to prevent back flash) and ground joint (as safety outlet). Heated by a Bunsen burner with wing top flame spreader. B. Safety bubble jar, containing liquid paraffin, for pressure regulation. C. U-tube of Jena glass (int. diam.: 18.5 mm) containing 53.7 g of Na_2CO_3 (1 mc of $Na_2{}^{14}CO_3$) covered with glass wool. Heated by an electric oven thermostated at 200°C. D. 3.5-ml flow chamber, made of brass, attached to an end-window Geiger tube. E. Filtering flask with fritted porcelain gas dispersion tube, containing concentrated KOH solution.

Apparently due to unstoichiometric composition, the $Na_2{}^{14}CO_3$ sample employed began to give off $^{14}CO_2$ spontaneously at 220°C.

being made up of few essential elements, can usually be readily converted (for instance by combustion) to a few simple compounds to which a number of radiochemicals can respond. Thus both requisites for this tracer method are met.

[12] P. A. Leighton and R. A. Mortensen, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 448.

[13] R. W. Durham, G. R. Martin and H. C. Sutton, Nature [London] **164** (1949) 1052.

[14] C. H. Wallace and J. E. Willard, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 5275.

Due to the volatility of the column packing liquid[15], the effluent carrier gas will be contaminated with a vapor which might trigger the radiochemical detector. This problem can be evaded by employing as fixed phase a solvent whose chemical composition differs radically from that of the vapor samples. Its vapor can then be intercepted by a reaction tube placed between the chromatographic column and the detector, or the detector can be designed so as not to react at all with that particular vapor.

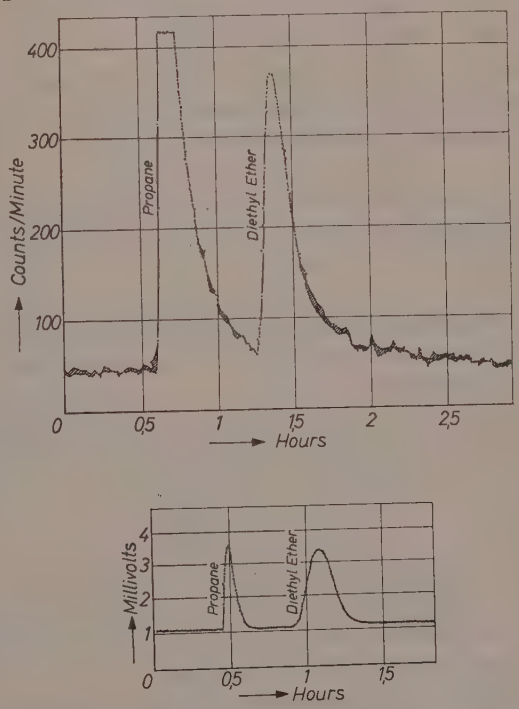


Fig. 2. Two identical chromatograms, taken with the $Na_2{}^{14}CO_3$ detector (top) and with a thermal conductivity cell (bottom), using the same recorder, to the same scale. The slight asymmetry of the peaks is caused by dead space in the apparatus.

Sample: 20 ml of diethyl ether vapor & propane. Column: diatomaceous earth ("Celite 545") + 40% liquid paraffin, at 21 °C. Carrier gas: CO_2-free O_2, at atmospheric pressure. Flow rate: through the chromatographic column —18 ml/min.; through the U-tube containing $Na_2{}^{14}CO_3$ —4 ml/min.

[15] I. G. McWilliam and R. A. Dewar, "Gas Chromatography" (ed. D. H. Desty), pg. 79. Butterworths Sci. Publ., London, 1958.

The first alternative can easily be demonstrated in a coarse, qualitative way, by using carbon disulfide in the column and red hot iron[16] in the reaction tube, with nitrogen as carrier gas. The second, more desirable alternative would be exemplified by using polytrifluoromonochloroethylene oil ("Hostaflon", or "Kel-F") as stationary phase, in conjunction with a radiochemical detector which responds only to free or combined hydrogen in the vapor samples. In both cases, the liquid employed must be extremely pure.

A Radiochemical Detector Based on $Na_2{}^{14}CO_3$

This preliminary model is an example of a radiochemical detector for gas chromatography. The organic vapor samples are burned over CuO, and the resulting CO_2 is labeled by an exchange reaction involving hot $Na_2{}^{14}CO_3$.

This unchanged detector should become over 10^6 times more sensitive than the thermal conductivity cell, by the use of carrier-free $Na_2{}^{14}CO_3$ and of adequate counting equipment.

The use of sufficiently short-lived isotopes should make it possible to extend gas-liquid chromatography to virtually all heat-sensitive organic compounds except high polymers.

Besides the $Na_2{}^{14}CO_3$ detector shown, radiochemical detectors employing ^{14}C, ^{18}F, ^{3}H, ^{31}Si, ^{35}S, and ^{221}Fr, among others, were studied over the past two years. Details about the construction and utilization of the latter two models will be published shortly.

Acknowledgment

The author gratefully acknowledges his indebtedness to Professor W. Jost for his encouragement of this work, and wishes to thank Dr. H. J. Oel for much valuable discussion. Thanks are due to the Deutsche Forschungsgemeinschaft for financial support.

St. Behrendt

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

[16] A. Cavazzi, Mem. Accad. Sci. Bologna, No. 4, 7 (1886) 93.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 20, S. 371–374 (1959)

Die Reaktionszone von Flammen

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 8. 6. 59)

Zur Untersuchung der Kinetik von Reaktionen in Flammen ist es erforderlich, den Verlauf der Konzentrationen verschiedener Produkte, besonders von Radikalen, und der Temperatur innerhalb der Reaktionszone zu messen, bei möglichst geringer Störung des Reaktionsablaufs. Das kann man durch optische Methoden erreichen. Bei der verwendeten Versuchsanordnung durchsetzt ein schmales Lichtbündel eine flache Flamme parallel zur Brenneroberfläche, d.h. es geht, abgesehen von Randstörungen, durch Bereiche gleicher Konzentration und Temperatur. Anschließend wird es spektral zerlegt. Für die Konzentrations- und Temperaturbestimmung wird das Absorptionsspektrum der zu untersuchenden Komponente in der Flamme aufgenommen. Zur Ausschaltung der Eigenemission der Flamme wird die Intensität des Lichtbündels vor Eintritt in die Flamme moduliert. Damit die Reaktionszone der Flamme dick wird gegen die Breite des Lichtbündels, muß bei niedrigen Drucken gearbeitet werden. Die Anordnung läßt sich im sichtbaren ebensogut verwenden wie im ultraroten und ultravioletten Wellenlängenbereich.

Als Beispiel sollen Messungen der OH-Konzentration und der Temperatur in H_2—O_2-Flammen angeführt werden. Die Flammen brannten auf einem Brenner von 11,5 cm Durchmesser. Dieser besteht aus einem 30 cm langen Messingrohr, in dem durch Füllkörper und Drahtnetze eine gleichmäßige Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit über den Brennerquerschnitt erzeugt wird. Am oberen Ende des Brenners befindet sich eine 5 mm dicke Siebplatte aus Messing, mit wassergekühltem Rand, durch die das Frischgas nach oben ausströmt. Oberhalb des Brenners hinter der Flamme ist eine gekühlte Blechplatte waagerecht angebracht, die dazu dient, die Flamme genau eben zu machen. Die Brenneranordnung befindet sich in einem 60 l-Vakuum-

behälter mit zwei Fenstern aus Quarzglas von je 8 cm Durchmesser. Die Ebenheit der fast unsichtbaren Knallgasflamme wurde durch Zugabe geringer Mengen Äthylen geprüft.

Da die Flamme sowohl vom Brenner als auch von der Blechplatte gekühlt wird, erreicht sie nicht die berechnete adiabatische Endtemperatur. Sie hat eine niedrigere Fortpflanzungsgeschwindigkeit als eine

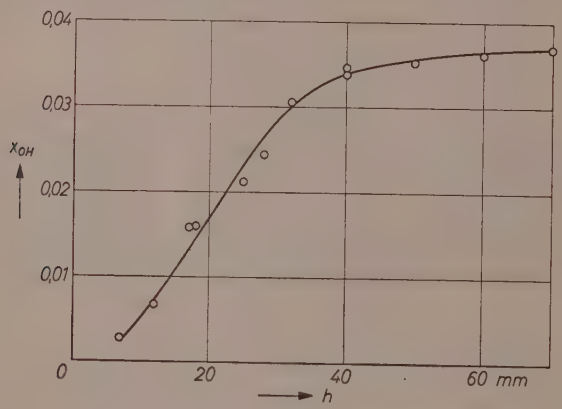


Abb. 1

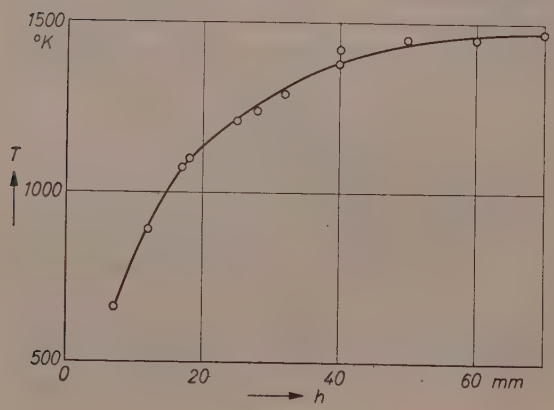


Abb. 2

Abb. 1 und 2. OH-Molenbruch und Temperatur in einer stöchiometrischen H_2-O_2-Flamme in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner. $p = 8$ Torr; Flammengeschwindigkeit $\Lambda = 3{,}8$ m/sec

freie Flamme. Da jedoch die Randbedingungen an beiden Enden genau angegeben und auch variiert werden können, wird die Auswertung der Messungen dadurch nicht gestört.

Als Hintergrund für die Aufnahme des *OH*-Absorptionsspektrums diente eine Xenon-Hochdrucklampe XBO 162 (Osram). Ein 5 mm dickes Lichtbündel durchquerte in verstellbarer Höhe die Flamme und

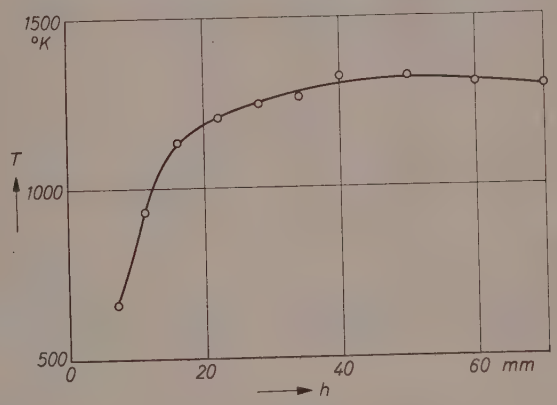


Abb. 3

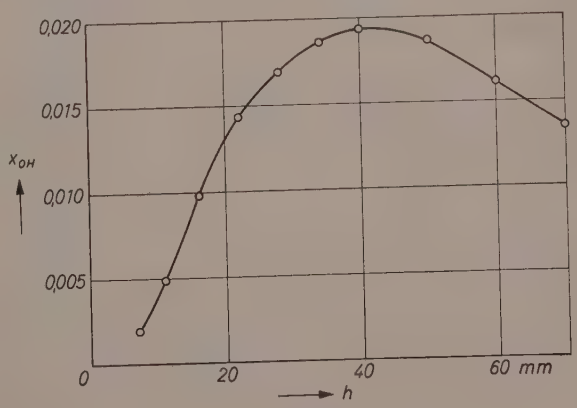


Abb. 4

Abb. 3 und 4. *OH*-Molenbruch und Temperatur in einer H_2—O_2-Flamme mit 50% H_2 in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner. $p = 10$ Torr; Flammengeschwindigkeit $\Lambda = 1$ m/sec

wurde auf den Spalt eines photoelektrisch registrierenden Gitterspektrometers fokussiert. Man kann leicht abschätzen, daß die Ablenkung des Lichtstrahls durch den Gradienten des Brechungsindex in der Flamme so gering ist, daß sie die Messung nicht beeinflußt.

Aus den Absorptionsspektren des O—O-Übergangs wurde die Rotationstemperatur von *OH* ermittelt und die *OH*-Konzentration mit Hilfe der von OLDENBERG und Mitarbeitern[1] angegebenen Oszillatorenstärken berechnet. Zur Kontrolle wurde die Temperatur in einem Falle mit einem geschützten 0,1 mm-Pt/Pt-Rh-Thermoelement nachgemessen.

Die Abb. 1 bis 4 zeigen den *OH*-Molenbruch und die Temperatur in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner für eine stöchiometrische und eine wasserstoffärmere (50% H_2) H_2—O_2-Flamme bei 8 bzw. 10 Torr.

Wir danken Herrn Professor Dr. W. JOST herzlich für sein förderndes Interesse.

Die Untersuchungen wurden durch die finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

TH. GREWER und H. GG. WAGNER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

---

[1] O. OLDENBERG und F. F. RIEKE, J. chem. Physics **6** (1938) 439; R. DWYER und O. OLDENBERG, J. chem. Physics **12** (1944) 351.

Autorenregister von Band 20

BECKEY, H. D., und GROTH, W., Massenspektrometrische Untersuchung photochemischer Primärprozesse mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle. 307.

BEHRENDT, ST., Gas Chromatography Detection by Labeling with Radioactive Reagents. (Kurze Mitteilung.) 367.

BIERMANN, W., Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Natriumchlorid. (Kurze Mitteilung.) 246.

BREITSCHWERDT, K., und WELLER, A., Eine Blitzlichtapparatur zur Untersuchung schnell verlaufender protolytischer Reaktionen. 353.

DAVIES, M., und PARSONS, A. E., Infra-Red Spectrum and Structure of Acetamidine and the Acetamidinium Ion. 34.

DEGENHART, H., s. DICKEL, G., HAAS, K., und HARTMANN, J. W.

DICKEL, G., DEGENHART, H., HAAS, K., und HARTMANN, J. W., Über das thermodynamische Verhalten von Kunstharz-Kationenaustauschern bei der Wasseradsorption. 121.

DIEBLER, H., und EIGEN, M., Das Relaxationszeitspektrum der chemischen Gleichgewichtseinstellung in wäßrigen Lösungen von Berylliumsulfat. 299.

EIGEN, M., s. DIEBLER, H.

ENGELL, H.-J., und STOLICA, N. D., Die Kinetik der Entstehung und des Wachstums von Lochfraßstellen auf passiven Eisenelektroden. 113.

FAHRENFORT, J., und HAZEBROEK, H. F., Infra-red Investigation of the Adsorption and Decomposition of Formic Acid on a Nickel/Silica Catalyst. (Kurze Mitteilung.) 105.

GERISCHER, H., und KÄPPEL, M., Redoxvorgänge an Elektroden in Gegenwart von Chromsäure. 83.

GÖTZ, K. G., und HECKMANN, K., Mizellform und Struktur mizellarer Phasen. Leitfähigkeitsanisotropie strömender Seifenlösungen II. 42.

GOUBEAU, J., und HUMMEL, D., Die Schwingungsspektren verschiedener Borsauerstoffverbindungen. 15.

GREWER, TH., und WAGNER, H. GG., Die Reaktionszone von Flammen. (Kurze Mitteilung.) 371.

GROTH, W., s. BECKEY, H. D.

HAAS, K., s. DICKEL, G., DEGENHART, H., und HARTMANN, J. W.

HARTMANN, H., Modellbetrachtungen zum Problem der Kondensation in der statistischen Theorie der Materie. 143.

—, J. W., s. DICKEL, G., DEGENHART, H., und HAAS, K.

HAUS, A., s. NODDACK, W., und MEIER, H.

HAZEBROEK, H. F., s. FAHRENFORT, J.

HECKMANN, K., s. GÖTZ, K. G.

HENRICI-OLIVÉ, G., OLIVÉ, S., und SCHULZ, G. V., Selbstverzweigung und Übertragungsreaktion am Polymeren bei Polystyrol. 176.

HERMANN, A., s. SUHRMANN, R., MIZUSHIMA, Y., und WEDLER, G.

HOIJTINK, G. J., und MEIJ, P. H., VAN DER, Mono- and di-negative ions of 1, n-diphenylpolyenes and tetraphenylcumulenes. 1.

HUMMEL, D., s. GOUBEAU, J.

KÄPPEL, M., s. GERISCHER, H.

LORENZ, W., Keimbildung in übersättigter Salzlösung bei der anodischen Passivierung von Cadmium, Zink und Blei. 95.

MARTINENGO, A., und WAGNER, H. GG., Untersuchungen der Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen durch adiabatische Verdichtung. I. Teil: Untersuchungsmethode. 206.

MEIER, H., s. NODDACK, W., und HAUS, A.

MEIJ, P. H. VAN DER, s. HOIJTINK, G. J.

MIZUSHIMA, Y., s. SUHRMANN, R., HERMANN, A., und WEDLER, G.

MORAW, R., s. WITT, H. T.

—, s. WITT, H. T., und MÜLLER, A.

MÜLLER, A., s. WITT, H. T., und MORAW, R.

NODDACK, W., MEIER, H., und HAUS, A., Über lichtelektrische Untersuchungen an Triphenylmethanfarbstoffen. 233.

OLIVÉ, S., s. HENRICI-OLIVÉ, G., und SCHULZ, G. V.

PARSONS, A. E., s. DAVIES, M.

PREDEL, B., Thermodynamische Untersuchungen an flüssigen Blei-Zink-Legierungen. 150.

RÖCK, H., und SCHRÖDER, W., Nachtrag zu unserer Arbeit „Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen im System Aceton/Chloroform". 103.

RUTH, V., Über einige Beobachtungen bei der Diffusion im System Gold—Silber. 313.

SCHAARSCHMIDT, K., und WEBER, U. v., Die Bestimmung der Molmasse nach der Methode der Gasverdrängung. II. Experimentelle Anordnung und Ergebnisse. 166.

SCHLAG, J., Untersuchungen über die reversible Ausbleichreaktion des Thionins durch Fe^{++}-Ionen. 53.

SCHMIDT, H., Das thermodynamische Verhalten des Systems *Ar-Kr*. (Kurze Mitteilung.) 363.

SCHNEIDER, G., und WILHELM, G., Verdampfungsgleichgewichte im System Wasser-Butylglykol. 219.

SCHRÖDER, W., s. RÖCK, H.

SCHULZ, G. V., s. HENRICI-OLIVÉ, G., und OLIVÉ, S.

SCHWABE, K., Physikalisch-chemische Untersuchungen an Alkanolaminen. Versuche von W. GRAICHEN und D. SPIETHOFF. 68.

STOLICA, N. D., s. ENGELL, H.-J.

SUHRMANN, R., MIZUSHIMA, Y., HERMANN, A., und WEDLER, G., Zur elektronischen Wechselwirkung bei der Chemisorption von Wasserstoff an aufgedampften Nickelfilmen. 332.

WAGNER, H. GG., s. GREWER, TH.

—, s. MARTINENGO, A.

WEBER, U. v., s. SCHAARSCHMIDT, K.

WEDLER, G., s. SUHRMANN, R., MIZUSHIMA, Y., und HERMANN, A.

WELLER, A., s. BREITSCHWERDT, K.

WILHELM, G., s. SCHNEIDER, G.

WITT, H. T., und MORAW, R., Untersuchungen über die Primärvorgänge bei der Photosynthese. I. Mitteilung. 253.

—, —, Untersuchungen über die Primärvorgänge bei der Photosynthese. II. Mitteilung. 283.

—, —, und MÜLLER, A., Blitzlichtphotometrie. 193.

Sachregister zu Band 11—20

Jahreszahlen

1957: Band 11 bis 13. 1958: Band 14 bis 18. 1959: Band 19 und 20.

Abbau von Polyisobutylen in Lösung durch Gammastrahlen (A. HENGLEIN und CH. SCHNEIDER). **19**, 367.

— und Vernetzung von Polystyrol in Lösung durch ^{60}Co-Gammastrahlen (A. HENGLEIN und CH. SCHNEIDER). **18**, 56.

Abbrand von *cracking coke*, Primärprodukt der Kohlenstoffverbrennung (P. F. SCHMIDT und R. A. MOSSMANN). **11**, 273.

Absoluter Nullpunkt, Unerreichbarkeit (R. HAASE). **12**, 1.

Absolute Temperaturskala bei tiefen Temperaturen (N. KURTI). **16**, 281.

Absorptionsänderungen beim Primärprozeß der Photosynthese (H. T. WITT und R. MORAW). **12**, 393; **13**, 119; **20**, 253, 283. — (H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER). **14**, 127.

Absorptionsspektrum von Acridon (H. KOKOBUN). **17**, 281.

— von alkaliorganischen Additionsverbindungen (R. SUHRMANN und R. MATEJEC). **14**, 246.

— von Aryl-Alkaliamiden und anderen einfach substituierten Aromaten (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER). **15**, 34.

— von Molybdän(III)-Komplexverbindungen (H. HARTMANN und H.-J. SCHMIDT). **11**, 234.

— von 3-Monoacetylaminopyren-5,8,10-trisulfonat (A. WELLER). **18**, 165.

— von 2-Naphthol-5-sulfonat in wäßriger Lösung (K. BREITSCHWERDT und A. WELLER). **20**, 362.

— von 3-Oxypyren-5,8,10-trisulfonat in wäßriger Lösung (K. BREITSCHWERDT und A. WELLER). **20**, 360.

— von Pyridin (H. L. SCHLÄFER und E. KÖNIG). **19**, 283.

— von Thionin (J. SCHLAG). **20**, 55.

Abstoßung ferromagnetischer Stoffe im magnetischen Wechselfeld (H. SUNDERMANN). **19**, 21.

Acenaphthylen, Kinetik der Mischpolymerisation mit Styrol (K. UEBERREITER und W. KRULL). **12**, 303.

Acetamidin, Infrarotspektrum und Struktur (M. DAVIES und A. E. PARSONS). **20**, 34.

Acetaminidiniumion, Infrarotspektrum und Struktur (M. DAVIES und A. E. PARSONS). **20**, 34.

Aceton, elektrochemische Hydrierung (X. DE HEMPTINNE und J. C. JUNGERS). **15**, 142ff.

—, Oxydation mit Cer(IV)-Ionen in wäßriger Lösung (S. VENKATAKRISHNAN und M. SANTAPPA). **16**, 73.

—, photochemische Zersetzung (H. D. BECKEY und W. GROTH). **20**, 307.

Aceton-Chloroform-Gemische, Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen (H. RÖCK und W. SCHRÖDER). **11**, 41; **20**, 103.

—, ultrarotspektroskopische Untersuchungen (U. HELLWEG). **14**, 378.

Aceton-n-Heptan-Gemische, Mischungslücke (H. Wolff und K. Bernstorff). **14**, 208.
—, thermodynamische Untersuchungen (K. Schäfer, W. Rall und F. C. Wirth-Lindemann). **14**, 197.
Aceton-n-Nonan-Gemische, thermodynamische Untersuchungen (K. Schäfer W. Rall und F. C. Wirth-Lindemann). **14**, 197.
Acridin, Elektronenspektrum (N. Mataga). **18**, 285.
—, Fluoreszenzspektrum (H. Kokubun). **13**, 386.
—, Photochemie (V. Zanker und P. Schmid). **17**, 11.
Acridinorange, Änderung der Fluoreszenz durch Benzol (F. Bandow und E. Banderet). **18**, 201.
—, Nachweis der langstwelligen Triplettabsorptionsbande und Erweiterung des Triplettabsorptionsspektrums bis ins kurzwellige UV (V. Zanker und E. Miethke). **12**, 13.
Acridinorange-Derivate, Lumineszenzmessungen (E. Miethke und V. Zanker). **18**, 375.
Acridon, Einfluß polarer Moleküle auf die Elektronenspektren (H. Kokubun). **17**, 281.
—, Wasserstoffbrücken-Bildung mit Essigsäure (H. Kokubun). **17**, 289.
Acrylderivate, Untersuchungen an hochpolymeren — . 3. UV- und UR-spektrographischen Untersuchungen an Polyacrylnitril und seinen Verseifungsprodukten (H. Bayzer und J. Schurz). **13**, 30. — 4. UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an Vinyon N und seinen Verseifungsprodukten (H. Bayzer und J. Schurz). **13**, 223.
Addition von HCl an Propylen und Äthylen, Temperaturmaximum der Geschwindigkeit (H. Noller und H. Wolff). **13**, 255.
Adsorption, Farbverschiebungen durch — (G.-M. Schwab und E. Schneck). **18**, 206.
— von Jod aus Jodid-Trijodid-Lösung an Platin (W. Lorenz und H. Mühlberg). **17**, 129.
— von radioaktiven Substanzen an Mineralien zum Zwecke der Erzvergütung (M. Halfawy und F. E. Senftle). **12**, 196.
— und Zersetzung von Ameisensäure an einem Nickel-Quarz-Katalysator (J. Fahrenfort und H. F. Hazebroek). **20**, 105.
—, physikalische (L. Meyer). **16**, 331.
Äquivalentleitfähigkeit von Elektrolyten in Lösungsmittelgemischen. V. Tetraäthylammoniumpikrat in dem System Wasser-Äthanol (R. Whorton und E. S. Amis). **17**, 300.
Äthanol, katalytische Dehydrierung (G.-M. Schwab, G. Greger, St. Krawczynski und J. Penzkofer). **15**, 363.
Äthanolisopropanolamin, physikalisch-chemische Eigenschaften (K. Schwabe). **20**, 68.
Äthanol-Wasser-Gemische, Äquivalentleitfähigkeit von Tetraäthylammoniumpikrat in — (R. Whorton und E. S. Amis). **17**, 300.
—, Gleichgewichtsmessungen bei Zusatz von Kaliumacetat im Bereich hoher Alkoholkonzentrationen (R. Klar und A. Sliwka). **15**, 207.

Äthanol-Wasser-Gemische, Oberflächenspannung (H. HOFFMANN, H. SCHOENECK und W. WANNINGER). **11**, 59.
Äthanol-Wasser-Schwefelsäure-Gemische, Oberflächenspannung (W. HOFFMANN, H. SCHOENECK und W. WANNINGER). **11**, 62.
Äthylacetat, Säurehydrolyse in Methanol-Wasser-Gemischen (H. SADEK und M. I. A. LATIF). **17**, 21.
Äthylbenzol, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 327.
—, Reaktion mit Schwefeldioxyd unter Einfluß von Gammastrahlen und 2 MeV-Elektronen (A. HENGLEIN, H. URL und W. HOFFMEISTER). **18**, 26.
Äthylen, Addition von *HCl* (H. NOLLER und H. WOLFF). **13**, 255.
—, katalytische Hydrierung (G.-M. SCHWAB, G. GREGER, ST. KRAWCZYNSKI und J. PENZKOFER). **15**, 363.
Aktivierungsenergie (P. RÜETSCHI). **14**, 277.
Aktivitätskoeffizienten von Ammoniumchlorid in Wasser bei 25° C (M. KAHLWEIT). **15**, 205.
Alkaliamalgamelektroden, Einfluß der Korrosion auf das Elektrodenpotential (K. BRÄUER und H. STREHLOW). **17**, 336.
Alkalimetall-Additionsverbindungen von Naphthalin, 1- und 2-Methyl-naphtalin, Anthracen und Phenanthren, Absorptionsspektren (R. SUHRMANN und R. MATEJEC). **14**, 246.
— — —, elektrische Leitfähigkeit (R. SUHRMANN und R. MATEJEC). **14**, 263.
Alkanolamine, physikalisch-chemische Untersuchungen (K. SCHWABE). **20**, 68.
Alkohole, Inhibition der V^{2+}/V^{3+}-Redoxreaktion an Quecksilberelektroden durch adsorbierte — (W. LORENZ und W. MÜLLER). **18**, 141.
—, zweidimensionale Assoziation adsorbierter — an Quecksilberelektroden (W. LORENZ). **18**, 1.
Alkylchloride, Zersetzung an heißen Wolframdrähten (G.-M. SCHWAB, D. M. YOUNG und H. NOLLER). **18**, 181.
Allen, Kraftkonstanten (K. VENKATESWARLU und M. G. K. PILLAI). **18**, 396.
Aluminiumphosphat, Struktur (E. C. SHAFER und R. ROY). **11**, 30.
Ameisensäure, Adsorption und Zersetzung an einem Nickel-Quarz-Katalysator (J. FAHRENFORT und H. F. HAZEBROEK). **20**, 105.
—, katalytische Dehydrierung (G.-M. SCHWAB, G. GREGER, ST. KRAWCZYNSKI und J. PENZKOFER). **15**, 363.
—, katalytische Zersetzung an einigen Halbleiteroxyden (Z. G. SZABÓ, F. SOLYMOSI und I. BATTA). **17**, 125.
—, Kinetik der Reaktion mit Brom (K. C. GROVER und R. C. MEHROTRA) **18**, 401.
2-Aminoanthracen, Absorptionsspektrum (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER). **15**, 42.
Aminoanthrachinone, Absorptionsspektren (G.-M. SCHWAB und E. SCHNECK). **18**, 219, 220.
p-Aminoazobenzol, Absorptionsspektrum (G.-M. SCHWAB und E. SCHNECK). **18**, 209, 210.
Aminochinolin-derivate, Beziehungen zwischen Struktur und Spektren (E. A. STECK und F. C. NACHOD). **15**, 372.

Aminophthaline, Absorptionsspektren (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER). **15**, 38, 39.
1-Aminopropanol-(3), physikalisch-chemische Eigenschaften (K. SCHWABE). **20**, 68.
Aminopyrene, Absorptionsspektren (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER). **15**, 40, 41.
Ammoniak, Berechnung der Bindungsverhältnisse (H. HARTMANN und G. GLIEMANN). **19**, 29.
—, Kinetik der Reaktion mit Brom (K. C. GROVER und R. C. MEHROTRA). **14**, 357.
Ammoniumchlorid, Aktivitätskoeffizienten in Wasser bei 25° C (M. KAHLWEIT). **15**, 205.
Ammoniumion, Absolutberechnung der Normalfrequenzen (H. HARTMANN und G. GLIEMANN). **15**, 108.
Anilin, Absorptionsspektrum (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER). **15**, 37.
—, Ionisationspotential (H. HARTMANN und M. B. SVENDSEN). **11**, 21.
—, UV-Spektrum (H. J. BECHER und S. FRICK). **12**, 243.
Anlauf- oder Umfällungsreaktionen, mikroskopische Beobachtung (G.-M. SCHWAB und TH. SKULIKIDIS). **14**, 76.
Anodische Chronopotentiometrie des Cyanids (N. TANAKA und T. MURAYAMA). **14**, 370.
Anthracen, Absorptionsspektrum (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER). **15**, 42.
—, Alkalimetall-Additionsverbindungen, Absorptionsspektren (R. SUHRMANN und R. MATEJEC). **14**, 246.
—, Elektronenspektrum (N. MATAGA). **18**, 285.
—, Festkörperabsorptionsspektrum (H.-H. PERKAMPUS). **13**, 278; **19**, 206.
—, Fluoreszenzspektrum (G. KORTÜM und W. HESS). **19**, 154.
Anthracen-2-Kaliumamid, Absorptionsspektrum (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER). **15**, 42.
Anthracen-2-Lithiumamid, Absorptionsspektrum (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER). **15**, 42.
Anthracen-2-Natriumamid, Absorptionsspektrum (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER). **15**, 42.
Anthracen-Trinitrobenzol-Molekülverbindung, Reflexionsspektren an verschiedenen Adsorbentien (G. KORTÜM und W. BRAUN). **18**, 242.
Aquokomplexe, Schwingungsfrequenzen des koordinativ gebundenen Wassers (G. SARTORI und C. FURLANI). **15**, 336.
Aquotisierung des cis-Diaquo-diäthylendiamin-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger, perchlorsaurer Lösung (H. L. SCHLÄFER und R. KOLLRACK). **18**, 348.
— des Tris-Äthylendiamin-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger, perchlorsaurer Lösung (H. L. SCHLÄFER und O. KLING). **16**, 14.
Aräometrische Prüfungsflüssigkeiten, Oberflächenspannung im Temperaturbereich von 15° bis 25° C (W. HOFFMANN, H. SCHOENECK und W. WANNINGER). **11**, 56.
Argonisotope, Anreicherung (W. GROTH und K. H. WELGE). **19**, 8.
Argon-Krypton, thermodynamisches Verhalten des Systems — (H. SCHMIDT). **20**, 363.

Aromatische Kohlenwasserstoffe, Elektronenspektren (N. Mataga). **18**, 291.
Aromatische Verbindungen, Absorptionsspektren (E. Döller, Th. Förster und E. Renner). **15**, 34.
— —, Einfluß von Methylgruppen auf die Ionisierungsspannung (H. Hartmann und M. B. Svedsen). **11**, 16.
— —, Festkörperabsorptionsspektren dünner Filme. I. Untersuchungsmethode und Anwendung auf Naphthalin und Anthracen (H.-H. Perkampus). **13**, 278. — II. Festkörperabsorptionsspektrum und Konstitution aromatischer Kohlenwasserstoffe (H.-H. Perkampus). **19**, 206.
Aryl-Alkaliamide, Absorptionsspektren (E. Döller, Th. Förster und H. Renner). **15**, 34.
Assoziation adsorbierter Alkohole an Quecksilberelektroden (W. Lorenz). **18**, 1.
Atomwärme von Hafnium (D. L. Burk, I. Estermann und S. A. Friedberg). **16**, 187.
— von Titan (D. L. Burk, I. Estermann und S. A. Friedberg). **16**, 186. — (K. Clusius und P. Franzosini). **16**, 194.
— von Zirkonium (D. L. Burk, I. Estermann und S. A. Friedberg). **16**, 186.
Auflösung von *n*- und *p*-Germanium in wäßriger Elektrolytlösung unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln (H. Gerischer und F. Beck). **13**, 389.
Auramin, polarographische Molekularbestimmung (I. Rusznák, I. Králik und K. Fukker). **17**, 56.
Ausbleichreaktion des Thionins durch Fe^{++}-Ionen (J. Schlag). **20**, 53.
Azaanthracene, Theorie der Elektronenspektren (N. Mataga). **18**, 285.
Azanaphthaline, Theorie der Elektronenspektren (N. Mataga). **18**, 285.
Azobenzolderivate, dielektrische Suszeptibilitäten der normal-flüssigen und der kristallin-flüssigen Phasen zweier — (W. Maier und G. Maier). **13**, 251.
Azoxy-n-alkyläther, Infrarotspektren (W. Maier und G. Englert). **19**, 168.
Azoxyanisol, Infrarotspektrum (W. Maier und G. Englert). **19**, 168.

Betonitsuspensionen, Strukturviskosität (S. Peter und I. Stolle). **11**, 251.
Benzalaceton, Ramanspektrum (B. Schrader, F. Nerdel und G. Kresze). **12**, 136.
Benzaldehyd, elektrochemische Hydrierung (X. de Hemptinne und J. C. Jungers). **15**, 146ff.
1,2-Benzanthracen, Festkörperabsorptionsspektrum (H.-H. Perkampus). **19**, 206.
Benzol, Absorptionsspektrum (E. Döller, Th. Förster und H. Renner). **15**, 37 .
—, Änderung der Fluoreszenz von Acridinorange-Aluminiumoxyd (F. Bandow und E. Banderet). **18**, 201.
—, Chemisorption an aufgedampften durchsichtigen Nickelfilmen bei 90° K (R. Suhrmann, G. Wedler und G. Krüger). **16**, 132.
—, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. Hartmann und R. Jaenicke). **19**, 327.
—, Elektronenspektrum (N. Mataga). **18**, 285.
—, Ionisationspotential (H. Hartmann und M. B. Svendsen). **11**, 20.
—, Reaktion mit Schwefeldioxyd unter Einfluß von Gammastrahlen und 2 MeV-Elektronen (A. Henglein, H. Url und W. Hoffmeister). **18**, 26.

Benzolsulfinsäure, Zersetzung durch Gammastrahlen (A. Henglein, H. Url und W. Hoffmeister). **18**, 40.
Benzophenon, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. Hartmann und R. Jaenicke). **19**, 348.
1.12-Benzperylen, Festkörperabsorptionsspektrum (H.-H. Perkampus). **19**, 206.
3.4-Benzpyren, Festkörperabsorptionsspektrum (H.-H. Perkampus). **19**, 206.
Benzylalkohol, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. Hartmann und R. Jaenicke). **19**, 348.
Berylliumsulfat, Relaxationszeitspektrum der chemischen Gleichgewichtseinstellung in wäßrigen Lösungen von — (H. Diebler und M. Eigen). **20**, 299.
—, Zähigkeit wäßriger Lösungen (M. Kaminsky). **12**, 206.
Biassed Coins (M. Polanyi). **15**, 290.
Bildungsenthalpie von Titantetrabromid (H. L. Schläfer und H. H. Schmidtke). **11**, 297.
Binäre Flüssigkeitsgemische, Volum-Effekte äthanolhaltiger Systeme (W. Schulze). **13**, 12.
Binäre Legierungen, röntgenographische Bestimmung der Nahordnung in — (A. Münster und K. Sagel). **12**, 145.
Binäre Systeme, *Gibbs-Duhemsche* Gleichung (D. Kamke und K. Kümmerle). **16**, 85.
— —, Mischungswärmen in den — Wismut-Zinn und Wismut-Blei bei 475° (F. E. Wittig und F. Huber). **18**, 330.
— —, Phasengleichgewichte von *p.p'-DDT* in — (M. V. Kuber, S. B. Kulkarni und A. B. Biswas). **17**, 155.
Bindungsverhältnisse von CH_3^-, NH_3 und OH_3^+ (H. Hartmann und G. Gliemann). **19**, 29.
Bisthioxanthylen, Thermochromie (G. Kortüm, W. Theilacker und G. Schreyer). **11**, 182.
Blei, anodische Passivierung (W. Lorenz). **20**, 95.
—, Elektrokristallisation (W. Lorenz). **19**, 377.
Bleijodid-Silberjodid-Mischkristalle, elektrische Leitfähigkeit (K. Weiss, W. Jost und H. J. Oel). **15**, 429.
Bleisilikatglas, Röntgenstrahluntersuchung (J. Krogh-Moe). **18**, 223.
Blei-tetraäthyl und -tetraphenyl, Untersuchung der Elektronen-Akzeptoreigenschaften (W. Strohmeier und K. Miltenberger). **17**, 274.
Blei-Wismut, Mischungswärmen in dem flüssigen System — bei 475° C (F. E. Wittig und F. Huber). **18**, 330.
Blei-Zink-Legierungen, thermodynamische Untersuchungen (B. Predel). **20**, 150.
Blitzlichtapparatur zur Untersuchung schnell verlaufender protolytischer Reaktionen (K. Breitschwerdt und A. Weller). **20**, 353.
Blitzlichtelektrische Leitung in organischen Lösungen (H. Rüppel und H. T. Witt). **15**, 321.
Blitzlichtphotolyse (W. D. McGrath und R. G. W. Norrish). **15**, 245.
Blitzlichtphotometrie (H. T. Witt, R. Moraw und A. Müller). **20**, 193.

Borazolderivate, Ultraviolettspektren einiger phenylsubstituierter — (H. J. Becher und S. Frick). **12**, 241.
Borsäure, Schwingungsspektrum (J. Goubeau und D. Hummel). **20**, 16.
Borsäure-Salzsäure-Gemische, optische Eigenschaften (H. Sadek und Th. F. Tadros). **19**, 193.
Bor-Sauerstoffverbindungen, Schwingungsspektren (J. Goubeau und D. Hummel). **20**, 15.
Bortrifluorid-Ammoniak, Schwingungsspektrum (J. Goubeau und H. Mitschelen). **14**, 61.
Brechzahlen und Dielektrizitätskonstanten, Ermittlung aus Laufzeitmessungen (R. Gerharz). **12**, 286.
Brom, Mechanismus von Oxydationsreaktionen. I. Reaktion zwischen Glucose und alkalischem Brom (K. C. Grover und R. C. Mehrotra). **14**, 345. — II. Reaktion zwischen Brom und Ammoniak (K. C. Grover und R. C. Mehrotra). **14**, 357. — III. Reaktion zwischen Ameisensäure und Brom (K. C. Grover und R. C. Mehrotra). **18**, 401.
Brombenzol, Ionisationspotential (H. Hartmann und M. B. Svendsen). **11**, 21.
Bromdurol, Ionisationspotential (H. Hartmann und M. B. Svendsen). **11**, 21.
Bromionen, Verhalten eines Polyelektrolyten und eines Polyelektrolyt-Gels mit seifenähnlichen Strukturelementen gegenüber — (D. Woermann). **19**, 65.
α-Bromnaphthalin, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. Hartmann und R. Jaenicke). **19**, 348.
Butanon, elektrochemische Hydrierung (X. de Hemptinne und J. C. Jungers). **15**, 143.
Butylglykol, Dampfdruckkurve (G. Schneider und G. Wilhelm). **20**, 224.
Butylglykol-Wasser, Verdampfungsgleichgewichte im System — (G. Schneider und G. Wilhelm). **20**, 219.
4-n-Butyloxy-benzoesäure, Infrarotspektrum (W. Maier und G. Englert). **19**, 168.

Cadmium, anodische Passivierung (W. Lorenz). **20**, 95.
Cadmium-Äthylendiamintetraacetat-Komplex, polarographische Untersuchung der Dissoziationsgeschwindigkeit (N. Tanaka, E. Tamamushi und M. Kodama) **14**, 141.
Cadmiumjodid-Silberjodid-Mischkristalle, elektrische Leitfähigkeit (K. Weiss, W. Jost und H. J. Oel). **15**, 429.
Calciumcarbid, kinetische Untersuchung der Reaktion mit Stickstoff (E. Glock). **13**, 368.
Calciumcarbid-Calciumsulfid, Untersuchungen über das System — (R. Juza und Kl. Bünzen). **17**, 82.
ε-Caprolactam, Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 10. Vergleich experimenteller Daten mit den Integrationsergebnissen eines vervollständigten reaktionskinetischen Differentialgleichungssystems (F. Wiloth). **11**, 78. — 11. Integration von reaktionskinetischen Differentialgleichungssystemen mit dem schwedischen elektronischen Rechenautomaten BESK (H. Bottenbruch und W. Börsch-Supan). **11**, 103.

Cer(IV)-Ionen, Oxydation von Aceton und Methyläthylketon (S. VENKATAKRISHNAN und M. SANTAPPA). **16**, 73.
Cetyl-trimethyl-ammoniumbromid, Leitfähigkeitsanisotropie (K. G. GÖTZ und K. HECKMANN). **20**, 47.
Chemisorption von Benzol an aufgedampften durchsichtigen Nickelfilmen bei 90° K (R. SUHRMANN, G. WEDLER und G. KRÜGER). **16**, 132.
— von Sauerstoff an im Hochvakuum aufgedampften Wismut-Filmen, lichtelektrische Untersuchungen (R. SUHRMANN, G. WEDLER und E.-A. DIERK). **18**, 255.
— von Wasserstoff an aufgedampften Nickelfilmen (R. SUHRMANN, Y. MIZUSHIMA, A. HERMANN und G. WEDLER). **20**, 332.
— von Wasserstoff an dünnen aufgedampften Platinfilmen (R. SUHRMANN, G. WEDLER und H. GENTSCH). **17**, 350.
— — —, Änderung des elektrischen Widerstandes eines aufgedampften durchsichtigen Nickelfilms (R. SUHRMANN, G. WEDLER und D. SCHLIEPHAKE). **12**, 128.
Chemisorptionsbindung von Wasserstoff an Metallen (T. TAKAISHI). **14**, 164.
Chininsulfat, Fluoreszenzspektrum (G. KORTÜM und W. HESS). **19**, 153.
Chinolin, Elektronenspektrum (N. MATAGA). **18**, 285.
Chinolinderivate, Spektren und Struktur (E. A. STECK und F. C. NACHOD). **15**, 372.
Chinoxalin, Elektronenspektrum (N. MATAGA). **18**, 285.
Chlor, thermische Reaktion mit Ozon (H. J. SCHUMACHER). **13**, 353.
Chloracetonitrile, Schwingungsspektren (W. ZEIL). **14**, 230.
Chlorbenzol, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 348.
Chlordioxyd, Reaktion mit Nitrosylchlorid in der Gasphase (H. MARTIN und E. KÖHNLEIN). **17**, 375.
Chlorheptoxyd, Kinetik des thermischen Zerfalls (R. V. FIGINI, E. COLOCCIA und H. J. SCHUMACHER). **14**, 32.
Chlorionen, Verhalten eines Polyelektrolyten und eines Polyelektrolyt-Gels mit seifenähnlichen Strukturelementen gegenüber — (D. WOERMANN). **19**, 65.
α-Chlornaphthalin, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 348.
Chloroform, Zersetzung durch Gammastrahlen und Ultraschallwellen (A. HENGLEIN und H. MOHRHAUER). **18**, 43.
Chloroform-Aceton-Gemische, Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen (H. RÖCK und W. SCHRÖDER). **11**, 41; **20**, 103.
—, ultrarotspektroskopische Untersuchungen (U. HELLWEG). **14**, 378.
Chlorophyll b, Photoionisation (H. RÜPPEL und H. T. WITT). **15**, 331.
Chlorophyllfluoreszenz und Absorptionsänderung im Primärprozeß der Photosynthese (H. T. WITT und R. MORAW). **12**, 393; **20**, 291.
Chlorwasserstoff, Anlagerung an Propylen und Äthylen, Temperaturmaximum der Geschwindigkeit (H. NOLLER und H. WOLFF). **13**, 255.
—, Umsetzung mit einem Kupfer-Nickel-Katalysator (T. TAKEUCHI, F. SHIBATA und M. SAKAGUCHI). **14**, 339.
Chlorwasserstoff-Lösungen, Einfluß von Mannit oder Harnstoff auf verdünnte wäßrige — (M. S. A. ELAMAYEM, F. M. A. HALIM und H. SADEK). **14**, 156.

Chrom, magnetisches Verhalten (R. LINGELBACH). **14**, 1.
Chrom-Komplexverbindungen, *K*-Kantenabsorption (G. JOOS und K.-H. PETER). **18**, 74.
—, *K*-Kanten-Feinstruktur (K. BÖKE). **11**, 326.
Chrom(II)-Komplexverbindungen, Lichtabsorption (H. L. SCHLÄFER und H. SKOLUDEK). **11**, 277.
Chrom(III)-Komplexverbindungen, kinetische Untersuchungen. 4. Aquotisierung des cis-Diaquodiäthylendiamin-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger, perchlorsaurer Lösung (H. L. SCHLÄFER und R. KOLLRACK). **18**, 348.
—, Photochemie (H. L. SCHLÄFER). **11**, 65.
Chrom(III)-Komplexverbindungen, Spinbahnwechselwirkung in der elektrostatischen Theorie (H. HARTMANN und H.-H. SCHMIDTKE). **19**, 43.
Chrom-Mischkristalle, magnetisches Verhalten (R. LINGELBACH). **14**, 1.
Chrom(III)-oxyd, Leitungsmechanismus bei hohen Temperaturen (G. LORENZ und W. A. FISCHER). **18**, 265.
—, Sauerstoffabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften (W. A. FISCHER und G. LORENZ). **18**, 308.
Chromsäure, Redoxvorgänge an Elektroden in Gegenwart von — (H. GERISCHER und M. KÄPPEL). **20**, 83.
Chronopotentiometrie, anodische, von Cyanid (N. TANAKA und T. MURAYAMA). **14**, 370.
Chrysen, Festkörperabsorptionsspektrum (H.-H. PERKAMPUS). **19**, 206.
Cracking coke, Primärprodukt der Kohlenstoffverbrennung beim Abbrand von — (P. F. SCHMIDT und R. A. MOSSMANN). **11**, 273.
Cyanid, anodische Chronopotentiometrie (N. TANAKA und T. MURAYAMA). **14**, 370.
—, anodische Stufen an der Quecksilbertropfelektrode (N. TANAKA und T. MURAYAMA). **11**, 366.
Cyanomercurat(II)-Komplexe, Dissoziationskonstanten (N. TANAKA und T. MURAYAMA). **11**, 366.
Cyclobutan, Kraftkonstanten (C. W. F. T. PISTORIUS). **16**, 131.
Cyclohexan, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 327.
—, Reaktion mit Schwefeldioxyd unter Einfluß von Gammastrahlen und 2 MeV-Elektronen (A. HENGLEIN, H. URL und W. HOFFMEISTER). **18**, 26.
Cyclohexen, Reaktion mit Schwefeldioxyd unter Einfluß von Gammastrahlen und 2 MeV-Elektronen (A. HENGLEIN, H. URL und W. HOFFMEISTER). **18**, 26.
Cyclopropan, Hydrierung über Eisenkatalysatoren mit und ohne Zusatz von Pottasche (K. E. HAYES und H. S. TAYLOR). **15**, 127.
p-Cymol, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 327.
Cystin-Glutathion-Austauschreaktion bei 50°C (R. C. KAPOOR). **17**, 220.

Dampfdruckkurve von Butylglykol (G. SCHNEIDER und G. WILHELM). **20**, 224.
Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen im System Aceton-Chloroform (H. RÖCK und W. SCHRÖDER). **11**, 41; **20**, 103.
p,p'-DDT, Phasengleichgewichte in binären Systemen (M. V. KUBER, S. B. KULKARNI und A. B. BISWAS). **17**, 155.

Dehydrierung von Ameisensäure und Äthanol, Katalyse durch dotierte Halbleiter (G.-M. SCHWAB, G. GREGER, ST. KRAWCZYNSKI und J. PENZKOFER). **15**, 363.
Dehydrodianthron, Kalottenmodell und Farbkurven (G. KORTÜM, W. THEILACKER und G. SCHREYER). **11**, 182.
Dekalin, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 327.
Deoxyribonucleinsäure, physikalische Heterogenität (J. A. V. BUTLER und K. V. SHOOTER). **15**, 6.
Deuteroammoniak-Wasserstoff-Austausch (J. HORIUTI). **15**, 169.
Deuteroborsäure, Schwingungsspektrum (J. GLOUBEAU und D. HUMMEL). **20**, 16.
Deuteromethan, Absolutberechnung der Normalfrequenzen (H. HARTMANN und G. GLIEMANN). **15**, 108.
4,4′-Di-*n*-alkoxy-azoxybenzole, Infrarotspektren (W. MAIER und G. ENGLERT). **19**, 168.
cis-Diaquo-diäthylendiamin-Chrom(III)-Komplexion, Aquotisierung in wäßriger, perchlorsaurer Lösung (H. L. SCHLÄFER und R. KOLLRACK). **18**, 348.
Dibenzanthracene, Festkörperabsorptionsspektren (H.-H. PERKAMPUS). **19**, 206.
Dichloracetonitril, Schwingungsspektrum (W. ZEIL). **14**, 230.
Dichlorbenzole, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 348.
Dichlorphosphorsäure, *Raman*-Spektrum der — und ihres Phenylesters (J. GOUBEAU und P. SCHULZ). **14**, 49.
Dielektrische Suszeptibilitäten der normal-flüssigen und der kristallin-flüssigen Phasen zweier Azobenzolderivate (W. MAIER und G. MEIER). **13**, 251.
Dielektrisches Verhalten von polar-unpolaren Systemen im Strömungsfeld (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 348.
— — — von strömenden Flüssigkeiten, Apparatur (R. JAENICKE). **19**, 315.
— — — von unpolaren Flüssigkeiten im Strömungsfeld (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 327.
Dielektrizitätskonstanten und Brechzahlen, Ermittlung aus Laufzeitmessungen (R. GERHARZ). **12**, 286.
— von Flüssigkeiten, Druck- und Temperaturabhängigkeit (E. HÜCKEL und E. GANSSAUGE). **12**, 110.
Differentialkalorimeter (U. SCHÖDEL, R. SCHLÖGL und M. EIGEN). **15**, 355.
Diflavylen, Thermochromie (G. KORTÜM, W. THEILACKER und G. SCHREYER). **11**, 182.
Difluorborsäuremethylester, dimerer, Schwingungsspektrum (J. GOUBEAU und D. HUMMEL). **20**, 24.
Diffusion durch Membranen (H. J. OEL). **15**, 280.
— im System Gold-Silber (V. RUTH). **20**, 313.
— in gequollenen Gelen, Bestimmung des Umwegfaktors (R. SCHLÖGL und B. STEIN). **13**, 111.
— in mehrphasigen eindimensionalen Systemen (W. JOST und H. J. OEL). **13**, 265.
Diffusion von Ionen und Elektronen. II (H. J. OEL). **12**, 264.
— von *Ni*-63 in Nickelspinellen (R. LINDNER und Å. ÅKERSTRÖM). **18**, 303.
— siehe auch Durchlässigkeit.

Diffusionsbestimmte Reaktionen, verallgemeinerte Theorie und ihre Anwendung auf die Fluoreszenzlöschung (A. Weller). **13**, 335.
Diffusionseinflüsse bei der Katalyse mit Ionenaustauschern (H. Noller und A. Hässler). **11**, 267.
Diffusionsvorgänge in festen Körpern, Meßverfahren zur kontinuierlichen Beobachtung (W. Karger). **14**, 88.
4,4′-Di-*n*-heptoxy- und -*n*-hexoxy-azobenzol, Dielektrizitätskonstanten (W. Maier und G. Meier). **13**, 251.
4,4′-Di-*n*-hexyloxy-azobenzol, Infrarotspektrum (W. Meier und G. Englert). **19**, 168.
p-Dimethylaminoazobenzol, Absorptionsspektrum (G.-M. Schwab und E. Schneck). **18**, 207, 208.
p-Dimethylaminobenzophenon, Absorptionsspektrum (G.-M. Schwab und E. Schneck). **18**, 211, 212.
Dimethylborsäure, Infrarotspektrum (D. Ulmischneider und J. Goubeau). **14**, 56.
Dimethyldiacriden, Thermochromie (G. Kortüm, W. Theilacker und G. Schreyer). **11**, 182.
1,6-Dimethylnaphthalin, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. Hartmann und R. Jaenicke). **19**, 327.
N,N-Dimethyl-naphthylamine, Spektren (E. A. Steck und F. C. Nachod). **15**, 374.
Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd, ein Stickstoff-Sauerstoff-Radikal mit $\Sigma-\Pi$-Übergang (F. Wagenknecht). **14**, 106.
Diphenyl, UV-Spektrum (H. J. Becher und S. Frick). **12**, 243, 244.
Diphenylamin, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. Hartmann und R. Jaenicke). **19**, 348.
—, Photoionisation (H. Rüppel und H. T. Witt). **15**, 331.
Diphenyl-methylderivate, UV-Spektren (H. J. Becher und S. Frick). **12**, 244.
1,*n*-Diphenyl-polyene, negative Ionen (G. J. Hoijtink und P. H. Van der Meij). **20**, 1.
Dipolmomente von Alkanolaminen (K. Schwabe). **20**, 78.
Dispersion des Orientierungsfeldeffektes von Polyelektrolyten in hochfrequenten elektrischen Feldern (G. Schwarz). **19**, 286.
Disproportionierungsgleichgewicht des Titantrichlorids (H. Hartmann und G. Rinck). **11**, 213.
Dissoziation des Cadmium-Äthylendiamin-tetraacetat-Komplexes, polarographische Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit (N. Tanaka, R. Tamamushi und M. Kodama). **14**, 141.
— zweiatomiger Moleküle, Modell (J. Petzold). **12**, 77.
—, absorptionsspektroskopischer Nachweis der elektrolytischen — angeregter Moleküle mit Blitzlichtapparatur (K. Breitschwerdt und A. Weller). **20**, 353.
Dissoziations-Feldeffekt, schnellkalorimetrische Methode zur Messung des — von Polyelektrolyten (U. Schödel, R. Schlögl und M. Eigen). **15**, 350.
Dissoziationskonstanten von Alkanolaminen (K. Schwabe). **20**, 75.

Dissoziationskonstanten von Cyanomercurat(II)-Komplexen (N. TANAKA und T. MURAYAMA). **11**, 366.
— von Thymolblau (H. SADEK und T. F. TADROS). **19**, 195.
— von Umbelliferon-derivaten (B. N. MATTOO). **12**, 232.
Dissoziationswärmen von Alkanolaminen (K. SCHWABE). **20**, 75.
Distickstoffoxyd, katalytische Zersetzung durch Nickeloxyd (A. CIMINO, E. MOLINARI ind G. ROMEO). **16**, 107.
Dodecylammoniumchlorid, elektromotorische Kraft von — enthaltenden Zellen (E. HUTCHINSON und L. WINSLOW). **11**, 165.
Dolomitbildung, Thermodynamik (F. HALLA). **17**, 368.
Drehvermögen von Tris-Äthylendiamin-Chrom(III)-perchlorat, zeitliche Änderung (H. L. SCHLÄFER und H. SEIDEL). **16**, 1.
Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten (E. HÜCKEL und E. GANSSAUGE). **12**, 110.
— der elektrischen Leitfähigkeit von *CuJ*, *CuBr* und ihren anomalen Mischkristallen (W. BIERMANN und M. J. OEL). **17**, 163.
— der elektrischen Leitfähigkeit von Natriumchlorid (W. BIERMANN). **20**, 246.
— des *Kirkendall*-Effektes am System Indium-Thallium (D. HEITKAMP, W. JOST und K. WAGENER). **19**, 121.
Dunkelreaktion im Primärprozeß der Photosynthese (H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER). **13**, 113.
Durchlässigkeit poröser Teilchen (P. B. WEISZ). **11**, 1.
Durol, Ionisationspotential (H. HARTMANN und M. B. SVENDSEN). **11**, 20.
Durol-amin, Ionisationspotential (H. HARTMANN und M. B. SVENDSEN). **11**, 21.

Edelgase, erstarrte, als Modellsubstanzen (G. O. JONES). **16**, 267.
Edelsteine, synthetische, magnetische Suszeptibilität bei der Temperatur des flüssigen Heliums (J. G. DAUNT und K. BRUGGER). **16**, 203.
Eigenhalbleiter, katalytische Wirkung von dotierten — (G.-M. SCHWAB, G. GREGER, ST. KRAWCZYNSKI und J. PENZKOFER). **15**, 363.
Einatomige Feststoffe, harmonisches Oszillatormodell (E. A. MOELWYN-HUGHES). **15**, 270.
Eis, Infrarot-Absorptionsspektrum (R. MUTTER, R. MECKE und W. LÜTTKE). **19**, 83.
Eisen, Passivität in alkalischen Lösungen (K. E. HEUSLER, K. G. WEIL und K. F. BONHOEFFER). **15**, 149.
Eisen(II), Oxydation zu Eisen(III) durch Röntgenstrahlen (S. RÖSINGER, R. GLOCKER und J. GOUBEAU). **13**, 1.
Eisen(III)-ammoniumalaun, Magnetisierungsentropie (N. KURTI). **16**, 285.
Eisen(III)-Ausbeute bei der Einwirkung von Röntgen- und Elektronenstrahlen auf wäßrige Eisen(II)-sulfatlösungen (R. GLOCKER, D. MESSNER und R. RÖSINGER). **13**, 129.
Eisenelektroden, Kinetik der Entstehung und des Wachstums von Lochfraßstellen auf passiven — (H.-J. ENGELL und N. D. STOLICA). **20**, 113.
—, Spannungselektrometrie, Korrosion und Katalyse (A. G. FUNK, D. N. CHAKRAVARTY, H. EYRING und C. J. CHRISTENSEN). **15**, 64.
Eisen(II)-Ionen, Ausbleichung von Thionin (J. SCHLAG). **20**, 53.

Eisenkatalysatoren, Hydrierung von Cyclopropan (K. E. Hayes und H. S. Taylor), **15**, 127.
—, Untersuchung des magnetischen Zustandes durch Elektronenbeugung (S. Yamaguchi). **13**, 244.
Eisen-Komplexverbindungen, Absorptionskurven (K. Böke). **11**, 326.
—, Ionenassoziation (B. N. Mattoo). **19**, 156.
—, *K*-Kantenabsorption (G. Joos und K.-H. Peter). **18**, 74.
—, *K*-Kantenfeinstruktur von aromatischen — (E. O. Fischer, G. Joos und E. Vogg). **18**, 80.
Eisen(III)-nitratlösungen, Ionenassoziation (B. N. Mattoo). **19**, 156.
Eisenpulver, Oxydation bei 30°C unter besonderer Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche (H. Hepp). **13**, 40.
Eisen(II)-sulfatlösungen, Einwirkung von Röntgen- und Elektronenstrahlen auf wäßrige — (R. Glocker, D. Messner und S. Rösinger). **13**, 129.
Eisen(III)-sulfatlösungen, Ionenassoziation (B. N. Mattoo). **19**, 156.
Eisen(III)-Sulfosalicylsäure-Komplexe, potentiometrische Untersuchung (B. N. Mattoo). **16**, 64.
—, Stabilität in Lösung (B. N. Mattoo). **13**, 316.
Elektrische Eigenschaften von Chrom(III)-oxyd (W. A. Fischer und G. Lorenz). **18**, 308.
Elektrische Leitfähigkeit von Alkanolaminen (K. Schwabe). **20**, 81.
— — von Kupfer(I)-jodid-Modifikationen (K. Weiss). **12**, 68.
— — von Kupfer(I)-jodid, Kupfer(I)-bromid und ihren anomalen Mischkristallen (W. Biermann und H. J. Oel). **17**, 163.
— — von Natriumchlorid, Druckabhängigkeit (W. Biermann). **20**, 246.
— — von Natrium-Silikatschmelzen (C. Kröger und P. Weisgerber). **18**, 90.
— — von Silberjodid-Mischkristallen (K. Weiss, W. Jost und H. J. Oel). **15**, 429.
Elektrischer Widerstand eines aufgedampften durchsichtigen Nickelfilms; Änderung bei der Chemisorption von Wasserstoff (R. Suhrmann, G. Wedler und D. Schliephake). **12**, 128.
Elektrochemische Hydrierung, Mechanismus (X. de Hemptinne und J. C. Jungers). **15**, 137.
Elektrochemische Messungen, Anwendung von Salzbrücken (M. Kahlweit). **15**, 196.
Elektroden, Redoxvorgänge an — in Gegenwart von Chromsäure (H. Gerischer und M. Käppel). **20**, 83.
Elektrodenpotential von Alkaliamalgamelektroden, Einfluß der Korrosion (K. Bräuer und H. Strehlow). **17**, 336.
Elektrodenreaktionen des flüssigen und festen Quecksilbers, Geschwindigkeit (H. Gerischer und M. Krause). **14**, 184.
Elektro-endosmose (F. Teorell). **15**, 385.
Elektrokristallisation von Blei (W. Lorenz). **19**, 377.
— von Kupfer (W. Lorenz). **19**, 377.
— von Silber (W. Lorenz). **17**, 136; **19**, 377.
— von Zink (W. Lorenz). **19**, 377.
Elektrolyte, Äquivalentleitfähigkeit in Lösungsmittelgemischen. V. Tetraäthylammoniumpikrat in Wasser Äthanol (R. Whorton und E. S. Amis). **17**, 300.

Elektrolyte, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker —. III. KCl-, K_2SO_4-, $MgCl_2$-, $BeSO_4$- und $MgSO_4$-Lösungen (M. Kaminsky). **12**, 206.
—, Mechanismus der Sauerstoffelektrode in alkalischen — (W. Vielstich). **15**, 409.
Elektrolytische Dissoziation angeregter Moleküle, absorptionsspektroskopischer Nachweis mit Blitzlichtapparatur (K. Breitschwerdt und A. Weller). **20**, 353.
Elektrolytlösung, Auflösung von *n*- und *p*-Germanium in wäßriger — unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln (H. Gerischer und F. Beck). **13**, 389.
Elektrolytlösungen, Dissoziations-Feldeffekt (U. Schödel, H. Schlögl und M. Eigen). **15**, 350.
Elektrometrische Untersuchungen an Quecksilber(I)-wolframat (R. S. Saxena und C. M. Gupta). **19**, 94.
Elektromotorische Kraft von Dodecylammoniumchlorid enthaltenden Zellen (E. Hutchinson und L. Winslow). **11**, 165.
Elektronen-Akzeptoreigenschaften der Elemente der IV. Gruppe in den Verbindungen MeR_4 (W. Strohmeier und K. Miltenberger). **17**, 274.
Elektronenbeugungsuntersuchung des magnetischen Zustandes der festen Katalysatoren (S. Yamaguchi). **13**, 244.
Elektronendiffusion (H. J. Oel). **12**, 264.
Elektronenspektren von Acridon, Einfluß polarer Moleküle (H. Kokubun). **17**, 281.
— von aromatischen Kohlenwasserstoffen (N. Mataga). **18**, 291.
— von Stickstoff-Heterocyclen (K. Nishimoto und N. Mataga). **12**, 335. — (N. Mataga und K. Nishimoto). **13**, 140. — (N. Mataga). **18**, 285. — (Sh. Mataga und N. Mataga). **19**, 231.
Elektronenspinresonanz (J. Turkevich und J. Laroche). **15**, 399.
Elektronenstrahlen, Einwirkung auf wäßrige Eisen(II)-sulfatlösungen (R. Glocker, D. Messner und S. Rösinger). **13**, 129.
Elektronenstruktur und Spektren von Stickstoff-Heterocyclen (K. Nishimoto und N. Mataga). **12**, 335. — (N. Mataga und K. Nishimoto). **13**, 140.
Elektronenwärme von Titan zwischen 13° und 273° K (Kl. Clusius und P. Franzosini). **16**, 194.
Elektrostatische Theorie der Komplexverbindungen, Spinbahnwechselwirkung (H. Hartmann und H.-H. Schmidtke). **19**, 43.
Energieübertragung und Energieverteilung in schnellen chemischen Reaktionen, Untersuchung durch Blitzlichtphotolyse und kinetische Spektroskopie (W. D. McGrath und R. G. W. Norrish). **15**, 245.
Enthalpie und Zustandssumme von OH (G. Baumann). **14**, 173.
Entionisierung von Kohlenwasserstoffen durch Berührung mit Metallen (A. Gemant). **17**, 68.
Entmischungskoeffizienten von Polyvinylacetat (G. Langhammer und H. Förster). **15**, 212.
Entmischungskurve und kritischer Punkt des Systems Gold-Nickel (A. Münster und K. Sagel). **14**, 296.
Entwicklung, Kinetik der photographischen — (G.-M. Schwab und Th. Skulikidis). **17**, 249.

Exziton, Behandlung nach der Vielelektronentheorie (H. HAKEN und W. SCHOTTKY). **16**, 218.

Fällungen, rhythmische (G. JOOS, H. D. ENDERLEIN und H. SCHÄDLICH). **19**, 397.
Farbstoffe, Molekulargewichtsbestimmung basischer — durch polarographische Maximaunterdrückung (I. RUSZNÁK, I. KRÁLIK und K. FUKKER). **17**, 56.
Farbverschiebung durch Adsorption (G.-M. SCHWAB und E. SCHNECK). **18**, 206.
Fehlordnung und Reaktionsvermögen von Nickeloxyd (G.-M. SCHWAB und M. RAU). **17**, 257.
— der ternären Fluoritphasen CaO-ZrO_2-Fe_2O_3 und CaO-ZrO_2-$FeO_{1,07}$ (A. HOFFMANN und W. A. FISCHER). **17**, 30.
Fermigas, eingeschränktes. 1. Das ideale Gas (H. HARTMANN und W. ILSE). **11**, 337.
Ferromagnetische Stoffe, Abstoßung im magnetischen Wechselfeld (H. SUNDERMANN). **19**, 21.
Festigkeit, Messungen zur elektronischen Theorie der mechanischen — (G.-M. SCHWAB, J. TSIPURIS und M. TSIPURIS). **14**, 65.
Festkörper, Diffusionsvorgänge in — (W. KARGER). **14**, 88.
—, Verfahren zur Aufnahme der *Raman*-Spektren von — als Preßlingen (B. SCHRADER, F. NERDEL und G. KRESZE). **12**, 132.
Festkörperabsorptionsspektren dünner Filme aromatischer Verbindungen. I. Untersuchungsmethode und Anwendung auf Naphthalin und Anthracen (H.-H. PERKAMPUS). **13**, 278. — II. Festkörperabsorptionsspektrum und Konstitution aromatischer Kohlenwasserstoffe (H.-H. PERKAMPUS). **19**, 206.
Feststoffe, einatomige, harmonisches Oszillatormodell (E.A.MOELWYN-HUGHES). **15**, 270.
Flade-Potential, Bedeutung für die Passivität des Eisens in alkalischen Lösungen (K. E. HEUSLER, K. G. WEIL und K. F. BONHOEFFER). **15**, 149.
Flammen, optische Strukturuntersuchungen von turbulenten — (K. WOHL). **16**, 387.
—, Reaktionszone (TH. GREWER und H. GG. WAGNER). **20**, 371.
Fließen in kapillaren Räumen (H. GREINACHER). **19**, 101.
Flüssigkeiten, dielektrisches Verhalten von strömenden — (R. JAENICKE). **19**, 315. — (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 327, 348.
—, Druck- und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten (E. HÜCKEL und E. GANSSAUGE). **12**, 110.
Flüssigkeitsgemische, binäre, Volum-Effekte äthanolhaltiger Systeme (W. SCHULZE). **13**, 12.
Fluorescein, Fluoreszenzspektrum (G. KORTÜM und W. HESS). **19**, 154.
Fluoreszenzänderung durch Benzol bei Acridinorange-Aluminiumoxyd (F. BANDOW und E. BANDERET). **18**, 201.
Fluoreszenzlöschung, Anwendung einer verallgemeinerten Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen auf die — (A. WELLER). **18**, 335.
—, Untersuchung schneller Reaktionen angeregter Moleküle auf Grund von — (A. WELLER). **18**, 163.
— bei Pyren (K. KASPER). **12**, 52.

Fluoreszenzspektren, lichtelektrische Nullmethode zur Aufnahme von — (G. Kortüm und W. Hess). **19**, 142.
Fluoreszenzspektrum von 3-Monoacetylaminopyren-5,8,10-trisulfonat (A. Weller). **18**, 165.
Fluoreszenzumwandlung, Kinetik (A. Weller). **15**, 438.
—, Untersuchung schneller Reaktionen angeregter Moleküle auf Grund von — (A. Weller). **18**, 163.
Fluoridschmelzen, Spannungsreihe von Metallen in eutektischen — (G. Grjotheim). **11**, 150.
Fluoritphasen, Fehlordnung der ternären — CaO-ZrO_2-Fe_2O_3 und CaO-ZrO_2-$FeO_{1\,07}$ (A. Hoffmann und W. A. Fischer). **17**, 30.
Fremdsubstanz, Verteilung kleinster Mengen — zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung (N. Riehl). **14**, 361.
Fuchsin, polarographische Molekulargewichtsbestimmung (I. Rusznák, I. Králik und K. Fukker). **17**, 56.
Füllkörperkolonnen extremer Trennleistung (F. Grein). **14**, 381.
Gamma-Strahlen, Abbau von Polyisobutylen (A. Henglein und Ch. Schneider). **19**, 367.
—, Abbau des Polymethacrylesters in Lösung. Beschleunigende und verzögernde Wirkung einiger Lösungsmittel und gelöster Stoffe (A. Henglein, Ch. Schneider und W. Schnabel). **12**, 339.
—, Abbau und Vernetzung von Polystyrol in Lösung (A. Henglein und Ch. Schneider). **18**, 56.
—, Hydrolyse von Tetranitromethan in wäßriger Lösung (A. Henglein und J. Jaspert). **12**, 324.
—, Reaktion von Schwefeldioxyd mit Kohlenwasserstoffen unter Einfluß von — (A. Henglein, H. Url und W. Hoffmeister). **18**, 26.
—, Zersetzung von Benzolsulfinsäure (A. Henglein, H. Url und W. Hoffmeister). **18**, 40.
—, Zersetzung von Chloroform (A. Henglein und H. Mohrhauer). **18**, 43.
Gaschromatographischer Nachweis durch Markierung mit radioaktiven Reagenzien (St. Behrendt). **20**, 367.
Gasdetonationen, Reaktionszone (T. Just und H.-G. Wagner). **13**, 241; **19**, 250.
Gasverdrängung, Bestimmung der Molmasse nach der Methode der —. I. Theorie (U. v. Weber). **17**, 145. — II. Experimentelle Anordnung und Ergebnisse (K. Schaarschmidt und U. v. Weber). **20**, 166.
Gaszentrifugen, Trennpotential (W. Groth und K. H. Welge). **19**, 1.
Gegenstrom-Gaszentrifugen, Trennpotential von thermisch gesteuerten — (W. Groth und K. H. Welge). **19**, 1.
Gele, Bestimmung des Umwegfaktors bei Diffusion in gequollenen — (R. Schlögl und B. Stein). **13**, 111.
Germanium, Auflösung in wäßriger Elektrolytlösung unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln (H. Gerischer und F. Beck). **13**, 389.
Germanium-Elektrolytlösung, Untersuchung der Phasengrenze — (J. Bardeleben). **17**, 39.
Germaniumtetrachlorid, Dipolmoment in Dioxan (W. Strohmeier und K. Miltenberger). **17**, 278.

Germanium-tetraäthyl und -tetraphenyl, Untersuchung der Elektronen-Akzeptoreigenschaften (W. STROHMEIER und K. MILTENBERGER). **17**, 274.
Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen des flüssigen und festen Quecksilbers (H. GERISCHER und M. KRAUSE). **14**, 184.
Geschwindigkeitskonstanten, Beziehung zur Gleichgewichtskonstante (J. HORIUTI). **12**, 321.
*Gibbs-Duhem*sche Gleichung. Auswertung experimenteller Daten binärer Systeme (D. KAMKE und K. KÜMMERLE). **16**, 85.
Gleichgewichtskonstante, Beziehung zur Geschwindigkeitskonstanten (J. HORIUTI). **12**, 321.
Gleichgewichtsmessung von Äthanol-Wasser-Gemischen bei Zusatz von Kaliumacetat im Bereich hoher Alkoholkonzentrationen (R. KLAR und A. SLIWKA). **15**, 207.
Gleichrichtung in einer Pflanzenzelle *(Nitella)* in Beziehung zur Elektroendosmose (T. TEORELL). **15**, 385.
Glucose, Kinetik der Reaktion von — mit alkalischem Brom (K. C. GROVER und R. C. MEHROTRA). **14**, 345.
Glutarsäure, Wasserstoff-Austausch in wäßrigen Lösungen von — (L. D. C. BOK und O. A. SWANEPOEL). **19**, 89.
Glycin, *Raman*-Spektrum (B. SCHRADER, F. NERDEL und G. KRESZE). **12**, 136.
Gold-Kobalt-Legierungen, Ausscheidung von Kobalt (L. WEIL). **16**, 368.
Gold-Nickel, Entmischungskurve und kritischer Punkt des Systems — (A. MÜNSTER und K. SAGEL). **14**, 296.
Gold-Silber, Diffusion im System — (V. RUTH). **20**, 313.

Häufigkeitsfaktor, Beziehung zwischen — und Aktivierungsenergie (P. RÜETSCHI). **14**, 277.
Hafnium, spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen (D. L. BURK, I. ESTERMANN und S. A. FRIEDBERG). **16**, 183.
Halbleiteroxyde, katalytische Zersetzung von Ameisensäure an — (Z. G. SZABÓ, F. SOLYMOSI und I. BATTA). **17**, 125.
Halogenide, Kraftkonstanten von tetraedrischen — (C. W. F. T. PISTORIUS und P. C. HAARHOFF). **19**, 202.
Halogeno-pentammin-Co(III)-komplexe, Lichtabsorption im Rot und nahen U.R. (M. LINHARD und M. WEIGEL). **11**, 308.
Harmonisches Oszillatormodell einatomiger Feststoffe (E. A. MOELWYN-HUGHES). **15**, 270.
Harnstoff, Einfluß auf verdünnte wäßrige *HCl*-Lösungen (M. S. A. ELAMAYEM, F. M. A. HALIM und H. SADEK). **14**, 156.
Helium, Schallabsorption und thermische Relaxation in flüssigem ^4He (J. WILKS). **16**, 372.
Heptan, Reaktion mit Schwefeldioxyd unter Einfluß von Gammastrahlen und 2 MeV-Elektronen (A. HENGLEIN, H. URL und W. HOFFMEISTER). **18**, 26.
n-Heptan-Aceton-Gemische, Mischungslücke (H. WOLFF und K. BERNSTORFF). **14**, 208).
—, thermodynamische Untersuchungen (K. SCHÄFER, W. RALL und F. C. WIRTH-LINDEMANN). **14**, 197.

Hexafluoride, Kraftkonstanten von oktaedrischen — (C. W. F. T. PISTORIUS). **18**, 133.
Hexanon-(2), elektrochemische Hydrierung (X. DE HEMPTINNE und J. C. JUNGERS). **15**, 143.
n-Hexylalkohol, Adsorption an Quecksilberelektroden (W. LORENZ). **18**, 1.
Hochfrequenztitrimeter mit Topfzellen, Arbeitsweise (R. HUBER und K. CRUSE). **12**, 273.
Holzkohle, Katalyse des Wasserstoff-Deuterium-Gleichgewichts und der ortho-para-Wasserstoff-Umwandlung (J. TURKEVICH und J. LAROCHE). **15**, 399.
Hostalen, *Raman*-Spektrum (B. SCHRADER, F. NERDEL und G. KRESZE). **12**, 136.
Hydrierung von Äthylen, Katalyse durch dotierte Halbleiter (G.-M. SCHWAB, G. GREGER, ST. KRAWCZYNSKI und J. PENZKOFER). **15**, 363.
- von Cyclopropan über Eisenkatalysatoren mit und ohne Zusatz von Pottasche (K. E. HAYES und H. S. TAYLOR). **15**, 127.
—, elektrochemische, Mechanismus (X. DE HEMPTINNE und J. C. JUNGERS). **15**, 137.
Hydrolyse von Tetranitromethan in wäßriger Lösung durch ^{60}Co-Gammastrahlen (A. HENGLEIN und J. JASPERT). **12**, 324.
Hydroperoxyd siehe Wasserstoffperoxyd.
Hydroxyl-Radikal, Zustandssumme und freie Enthalpie (G. BAUMANN). **14**, 173.
Hyperfeinstruktur und paramagnetische Resonanz (H. BLEANEY). **16**, 160.

Impedanzmessungen zum Mechanismus der Elektrokristallisation von Silber (W. LORENZ). **17**, 136.
Impedanzspektrum einer Kristallisationselektrode. Mechanismus der Elektrokristallisation von Silber, Kupfer, Blei und Zink (W. LORENZ). **19**, 377.
Indium-Thallium-Legierungen, Druckabhängigkeit des *Kirkendall*-Effektes (D. HEITKAMP, W. JOST und K. WAGENER). **19**, 121.
Infrarot-Absorptionsspektrum von Eis (R. MUTTER, R. MECKE und W. LÜTTKE). **19**, 83.
Infrarotspektroskopische Untersuchung in Aceton-Chloroform-Gemischen (U. HELLWEG). **14**, 378.
— — der Adsorption und Zersetzung von Ameisensäure an einem Nickel-Quarz-Katalysator (J. FAHRENFORT und H. F. HAZEBROEK). **20**, 105.
— — der Komponenten des *Ziegler*schen Katalysatorsystems $TiCl_4 + Al(CH_3)_2Cl$ (M. P. GROENEWEGE). **18**, 147.
— — an Substanzen mit kristallin-flüssigen Phasen (W. MAIER und G. ENGLERT). **12**, 123; **19**, 168.
Infrarotspektrum von Acetamidin und Acetamidiniumion (M. DAVIES und A. E. PARSONS). **20**, 34.
— der Dimethylborsäure (D. ULMSCHNEIDER und J. GOUBEAU). **14**, 56.
— von Polyacrylnitril und seinen Verseifungsprodukten (H. BAYZER und J. SCHURZ). **13**, 30.
— von Propargylverbindungen, Herkunft der Bande 1700 cm^{-1} (B. HAMPEL). **13**, 123.
— von Vinyon *N* und seinen Verseifungsprodukten (H. BAYZER und J. SCHURZ). **13**, 223.

Inhibition der V^{2+}/V^{3+}-Redoxreaktion an Quecksilberelektroden durch adsorbierte Alkohole (W. Lorenz und W. Müller). **18**, 141.
Instabilitätserscheinungen bei der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds an Quecksilber (W. C. Gardiner). **15**, 75.
Intensität der „dritten" Vanadin(III)-Absorptionsbande (C. J. Ballhausen). **17**, 246.
Interkristallines Eindringen von Quecksilber in Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristalle in Abhängigkeit von der Mischkristall-Konzentration (L. Graf und H. Klatte). **11**, 342.
Inversionsphase der phototropischen Reaktion (Experimente an dem Pilz *Phycomyces blakesleeanus*) (W. Reichardt und D. Varjú). **15**, 297.
Ionenassoziation in Ferri-sulfat- und -nitrat-Lösungen bei niedriger Eisen(III)-Konzentration (B. N. Mattoo). **19**, 156.
Ionenaustausch durch Membranen (H. J. Oel). **15**, 286.
Ionenaustauscher, Diffusionseinflüsse bei der Katalyse mit — (H. Noller und A. Hässler). **11**, 267.
—, Selektivität (G. Richter und D. Woermann). **15**, 454.
—, Verhalten seifenbeladener — (G. Richter). **12**, 247.
Ionenaustauschermembran, Salzdiffusion (H. J. Oel). **15**, 280.
Ionendiffusion (H. J. Oel). **12**, 264.
Ionisierungsspannung aromatischer und ungesättigter Verbindungen (H. Hartmann und M. B. Svedsen). **11**, 16.
Isochinolin, Elektronenspektrum (N. Mataga). **18**, 285.
Isotope, Unterschiede des Molvolumens (H. London). **16**, 302.
—, Untersuchungen organischer Reaktionsfähigkeit mit Hilfe radioaktiver — (D. Gál, F. Dutka, L. Guczi, I. Kende und M. Koch). **17**, 44.
—, Wärmeleitfähigkeit (R. Berman). **16**, 145.

Jod, Adsorption aus Jodid-Trijodid-Lösung an Platin (W. Lorenz und H. Mühlberg). **17**, 129.
7-Jod-8-chinolinol-5-sulfonsäure, Beständigkeit des Magnesiumchelats der — (S. Engan). **14**, 135.

Kalium, Normalpotential in Methanol (K. Bräuer und H. Strehlow). **17**, 346.
Kaliumanilid, Absorptionsspektrum (E. Döller, Th. Förster und H. Renner). **15**, 37.
Kaliumchlorid, Zähigkeit wäßriger Lösungen (M. Kaminsky). **12**, 206.
Kaliumferricyanid, Remissionsspektrum (G. Kortüm und J. Vogel). **18**, 116.
Kaliumjodid-Silberjodid-Mischkristalle, elektrische Leitfähigkeit (K. Weiss, W. Jost und H. J. Oel). **15**, 429.
Kaliumnitrat-Schmelzen, elektrische Leitfähigkeit (C. Kröger und P. Weisgerber). **18**, 101, 102.
Kaliumpermanganat, Reflexionsspektrum (G. Kortüm und J. Vogel). **18**, 236, 239.
—, Remissionsspektrum (G. Kortüm und J. Vogel). **18**, 117.
Kaliumpolyphosphat, Leitfähigkeit (U. Schödel, R. Schlögl und M. Eigen). **15**, 358.
Kaliumsulfat, Zähigkeit wäßriger Lösungen (M. Kaminsky). **12**, 206.

Kapillaren, Fließen in — (H. Greinacher). **19**, 101.
Kapillarviskosimeter für genaue Viskositätsmessungen. I. Geometrische Unregelmäßigkeiten, Justierung im Schwerefeld, Gültigkeit der *Couette-Hagenbach*-Korrektur, Nachlauffehler (S. Peter und E. Wagner). **17**, 184. — II. Einfluß der Kapillarkräfte und der Änderung des hydrostatischen Druckes auf die Messung (S. Peter und E. Wagner). **17**, 199.
Katalysatoren, Untersuchung des magnetischen Zustandes durch Elektronenbeugung (S. Yamaguchi). **13**, 244.
Katalysatorsystem $TiCl_4 + Al(CH_3)_2Cl$, Ultrarotspektroskopie (M. P. Groenewege). **18**, 147.
Katalyse an der gedehnten Eisenelektrode (A. G. Funk, D. N. Chakravarty, H. Eyring und C. J. Christensen). **15**, 64.
— mit Ionenaustauschern, Diffusionseinflüsse (H. Noller und A. Hässler). **11**, 267.
— des Wasserstoff-Deuterium-Gleichgewichts und der ortho-para-Wasserstoff-Umwandlung durch Holzkohle (J. Turkevich und J. Laroche). **15**, 399.
Katalytische Wirkung von dotierten Eigenhalbleitern (G.-M. Schwab, G. Greger, St. Krawczynski und J. Penzkofer). **15**, 363.
Kationenaustauscher, elastisch-plastisches Verhalten (D. Koschel und R. Schlögl). **11**, 137.
Keimbildung in übersättigter Salzlösung bei der anodischen Passivierung von Cadmium, Zink und Blei (W. Lorenz). **20**, 95.
Kinetik der Aquotisierung des Tris-Äthylendiamin-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger, perchlorsaurer Lösung (H. L. Schläfer und O. Kling). **16**, 14.
— der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 10. Vergleich experimenteller Daten mit den Integrationsergebnissen eines vervollständigten reaktionskinetischen Differentialgleichungssystems (F. Wiloth). **11**, 78. — 11. Integration von reaktionskinetischen Differentialgleichungssystemen mit dem schwedischen elektronischen Rechenautomaten BESK (H. Bottenbruch und W. Börsch-Supan). **11**, 103.
— der Entstehung und des Wachstums von Lochfraßstellen auf passiven Eisenelektroden (H.-J. Engell und N. D. Stolica). **20**, 113.
— der Fluoreszenzumwandlung (A. Weller). **15**, 438.
— der Metallkomplexbildung, Relaxationsuntersuchungen (G. Czerlinski, H. Diebler und M. Eigen). **19**, 246.
— der Mischpolymerisation von Styrol und Acenaphthylen (K. Ueberreiter und W. Krull). **12**, 303.
— der Oxydation von Titannitrid (A. Münster und G. Schlamp). **13**, 59.
— der Ozon-Photolyse (W. D. McGrath und R. G. W. Norrish). **15**, 254.
— der photographischen Entwicklung (G.-M. Schwab und Th. Skulikidis). **17**, 249.
— der Reaktion zwischen Ameisensäure und Brom (K. C. Grover und R. C. Mehrotra). **18**, 401.
— der Reaktion zwischen Brom und Ammoniak (K. C. Grover und R. C. Mehrotra). **14**, 357.
— der Reaktion zwischen Glucose und alkalischem Brom (K. C. Grover und R. C. Mehrotra). **14**, 345.

Kinetik der Reaktion zwischen einem Kornpulver und einem Gas am System CaC_2 und N_2 (E. Glock). **13**, 368.
— des thermischen Zerfalls von gasförmigem Chlorheptoxyd (R. V. Figini, E. Coloccia und H. J. Schumacher). **14**, 32.
— der Verzunderung von Titan in Wasserdampf unter Anwendung einer neuen volumetrischen Methode (K. Löhberg und H.-W. Schleicher). **15**, 223.
Kinetische Untersuchungen an Chrom(III)-Komplexen. 4. Aquotisierung des cis-Diaquo-diäthylendiamin-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger, perchlorsaurer Lösung (H. L. Schläfer und R. Kollrack). **18**, 348.
Kirkendall-Effekt, Druckabhängigkeit im System Indium-Thallium (D. Heitkamp, W. Jost und K. Wagener). **19**, 121.
—, Messung in Metallen (W. Karger). **12**, 8.
K-Kantenabsorption von Komplexverbindungen in verschiedenen Aggregatzuständen (G. Joos und K.-H. Peter). **18**, 74.
K-Kantenfeinstruktur von aromatischen Komplexverbindungen der Eisenreihe (E. O. Fischer, G. Joos und E. Vogg). **18**, 80.
— von Komplexen der Übergangselemente Chrom bis Zink (Teil III) (K. Böke). **11**, 326.
Knallgasdetonation, Reaktionszone (T. Just und H.-H. Wagner). **13**, 241; **19**, 250.
Kobalt, Ausscheidung in Gold-Kobalt-Legierungen; magnetische Messungen bei tiefen Temperaturen (L. Weil). **16**, 368.
—, Bestimmung der Mindestgröße spontan magnetisierter Bereiche des — aus ihrem Paramagnetismus (A. Knappwost). **12**, 30.
Kobalt(III)-halogeno-pentammin-Komplexe, Lichtabsorption im Rot und nahen U.R. (M. Linhard und M. Weigel). **11**, 308.
Kobalt-Komplexe, Absorptionskurven (K. Böke). **11**, 326.
Kobalt-Kupfer-Mischkristalle, Paramagnetismus bei der Entmischung (A. Knappwost). **12**, 30.
Kohlenmonoxyd, katalytische Oxydation durch Nickeloxyd (A. Cimino, E. Molinari und G. Romeo). **16**, 105.
—, Verbrennung an Silber, Palladium und deren Legierung (G.-M. Schwab und K. Gossner). **16**, 39.
Kohlenstoffsuboxyd, Kraftkonstanten (K. Venkateswarlu und M. G. K. Pillai). **18**, 391.
Kohlenstoff-tetraäthyl und -tetraphenyl, Untersuchung der Elektronen-Akzeptoreigenschaften (W. Strohmeier und K. Miltenberger). **17**, 274.
Kohlenstoffverbrennung beim Abbrand von *cracking coke* (P. F. Schmidt und R. A. Mossmann). **11**, 273.
Kohlenwasserstoffe, Elektronenspektren von aromatischen — (N. Mataga). **18**, 291.
—, Entionisierung durch Berührung mit Metallen (A. Gemant). **17**, 68.
—, Festkörperabsorptionsspektren und Konstitution aromatischer — (H.-H. Perkampus). **13**, 278; **19**, 206.
—, Metall-Komplexionen in — (A. Gemant). **12**, 96.
—, Reaktion mit Schwefeldioxyd unter Einfluß von ^{60}Co-Gammastrahlen und 2 MeV-Elektronen (A. Henglein, H. Url und W. Hoffmeister). **18**, 26.

Kohlenwasserstoff-Luftmischungen, Selbstzündungsreaktionen (W. Jost, A. Martinengo und H. Gg. Wagner). **14**, 375.
—, — durch adiabatische Verdichtung. I. Untersuchungsmethode (A. Martinengo und H. Gg. Wagner). **20**, 206.
—, zeitlicher Verlauf der Umsetzung nach adiabatischer Kompression (A. Martinengo). **18**, 281.
Komplexe, Schwingungsfrequenzen des koordinativ gebundenen Wassers in elektrostatischen — (G. Sartori und C. Furlani). **15**, 336.
Komplexionen in Kohlenwasserstoffen (A. Gemant). **12**, 96.
—, UV-Absorptionsspektren von — mit π-Elektronensystemen als Liganden. II. Quantenmechanische Modellbetrachtungen über das Termsystem des Pyridinmoleküls im Felde eines Zentralions (H. L. Schläfer und E. König). **19**, 265.
— des zweiwertigen Chroms, Lichtabsorption (H. L. Schläfer und H. Skoludek). **11**, 277.
Komplexverbindungen, K-Kantenabsorption (G. Joos und K.-H. Peter). **18**, 74.
—, K-Kantenfeinstruktur von aromatischen — der Eisenreihe (E. O. Fischer, G. Joos und E. Vogg). **18**, 80.
—, Spinbahnwechselwirkung in der elektrostatischen Theorie der — (H. Hartmann und H.-H. Schmidtke). **19**, 43.
— von Chrom(III), kinetische Untersuchung. 2. Änderung des Drehvermögens wäßriger Lösungen von optisch-aktivem Tris-Äthylendiamin-Chrom(III)-perchlorat (H. L. Schläfer und H. Seidel). **16**, 1. — 3. Kinetik und Mechanismus der Aquotisierung des Tris-Äthylendiamin-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger, perchlorsaurer Lösung (H. L. Schläfer und O. Kling). **16**, 14. — 4. Aquotisierung des cis-Diaquo-diäthylendiamin-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger, perchlorsaurer Lösung (H. L. Schläfer und R. Kollrack). **18**, 348.
— von Kobalt(III), Lichtabsorption im Rot und nahen U.R. (M. Linhard und M. Weigel). **11**, 308.
— von Metallen, Kinetik der Bildung (G. Czerlinski, H. Diebler und M. Eigen). **19**, 246.
— von Metallen, Stabilität in Lösung. I. Spektralphotometrische Untersuchung und Anwendung auf Eisen(III)-Sulfosalicylsäure-Komplexe (B. N. Mattoo). **13**, 316. — II. Potentiometrische Untersuchung und Anwendung auf Eisen(III)-Sulfosalicylsäure-Komplexe (B. N. Mattoo). **16**, 64. — III. Ionenassoziation in Eisen(III)-sulfat und -nitrat-Lösungen bei niedriger Eisen(III)-Konzentration (B. N. Mattoo). **19**, 165.
— von Molybdän(III), Absorptionsspektren (H. Hartmann und H.-J. Schmidt). **11**, 234.
— von Ruthenium(III), Lichtabsorption und magnetisches Verhalten (H. Hartmann und Ch. Buschbeck). **11**, 120.
— der Übergangselemente Chrom bis Zink, K-Kanten-Feinstruktur (Teil III) (K. Böke). **11**, 326.
— der Übergangsmetalle, Photochemie (H. L. Schläfer). **11**, 65.
— von Vanadin(III), Spektren (C. J. Ballhausen). **11**, 205. — (H. Hartmann). **11**, 209. — (W. Low). **13**, 107.

Kondensation, Modellbetrachtungen zum Problem der — in der statistischen Theorie der Materie (H. Hartmann). **20**, 143.
Konduktometrisches Verhalten von mit verschiedenen Säuren neutralisiertem Poly-N-Vinylimidazol (D. H. Gold und H. P. Gregor). **15**, 93.
Konzentrationsabhängigkeit der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. III. KCl-, K_2SO_4-, $MgCl_2$-, $BeSO_4$- und $MgSO_4$-Lösungen (M. Kaminsky). **12**, 206.
Konzentrationsketten, Zusammenhang zwischen Thermoketten und — (R. Haase). **11**, 398.
Korngrößenabhängigkeit von Reflexionsspektren (G. Kortüm und J. Vogel). **18**, 230.
Korrosion, Einfluß auf das Elektrodenpotential von Alkaliamalgamelektroden (K. Bräuer und H. Strehlow). **17**, 336.
— der gedehnten Eisenelektrode (A. G. Funk, D. N. Chakravarty, H. Eyring und C. J. Christensen). **15**, 64.
Kraftkonstanten von Allen (K. Venkateswarlu und M. G. K. Pillai). **18**, 396.
— des ebenquadratischen X_4-Moleküls (C. W. F. T. Pistorius). **16**, 126.
— von Kohlenstoffsuboxyd (K. Venkateswarlu und M. G. K. Pillai). **18**, 391.
— von Molekülen des XY_2Z_2 (K. Venkateswarlu und P. T. Sambandam). **13**, 234.
— von oktaedrischen Hexafluoriden (C. W. F. T. Pistorius). **18**, 133.
— von Osmiumtetroxyd und einigen tetraedrischen Halogeniden (C. W. F. T. Pistorius und P. C. Haarhoff). **19**, 202.
Kristall, Verteilung kleinster Fremdsubstanzmengen zwischen einem wachsenden — und der Lösung (N. Riehl). **14**, 361.
Kristallelektronen, *Schrödinger*-Gleichung (H. Haken und W. Schottky). **16**, 226.
kristallin-flüssige Phasen, Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Substanzen mit — (W. Maier und G. Englert). **12**, 123.
Kristallisationselektrode, Impedanzspektrum (W. Lorenz). **19**, 377.
Kristallwachstum von Silber bei der elektrolytischen Abscheidung auf Kupferunterlagen (M. Halfawy). **11**, 196.
Kryolithschmelzen, Spannungsreihe von Metallen in — (K. Grjotheim). **11**, 150.
Krypton-Argon, thermodynamisches Verhalten des Systems — (H. Schmidt). **20**, 363.
Kunstharz-Kationenaustauscher, thermodynamisches Verhalten bei der Wasseradsorption (G. Dickel, H. Degenhart, K. Haas und J. W. Hartmann). **20**, 121.
Kupfer, Elektrokristallisation (W. Lorenz). **19**, 377.
—, Oxydation (W. Jaenicke und S. Leistikow). **15**, 175.
Kupfer(I)-bromid, elektrische Leitfähigkeit (W. Biermann und H. J. Oel). **17**, 163.
Kupfer(I)-bromid-Silberbromid, Phasenverhältnisse im System — (W. Jost und S. Frhr. v. Salmuth). **16**, 277.
—, Zustandsdiagramm (J. Teltow). **18**, 134.

Kupferferrocyanidmembran, Permselektivität und Semipermeabilität (V. Freise). **15**, 48.
Kupfer-Gold-Mischkristalle, interkristallines Eindringen von Quecksilber (L. Graf und H. Klatte). **11**, 324.
Kupfer(I)-jodid, elektrische Leitfähigkeit (K. Weiss). **12**, 68. — (W. Biermann und H. J. Oel). **17**, 163.
—, Selbstdiffusion der Anionen (J. Nölting). **19**, 118.
Kupfer-Kobalt-Mischkristalle, Paramagnetismus bei der Entmischung (A. Knappwost). **12**, 30.
Kupfer-Komplexe, Absorptionskurven (K. Böke). **11**, 326.
Kupfer-Nickel-Katalysator, Umsetzung mit Chlorwasserstoff (T. Takeuchi, F. Shibata und M. Sakaguchi). **14**, 339.
Kupfersulfat, Reflexionsspektrum (G. Mortüm und J. Vogel). **18**, 235, 238.
Kupfer-Zink-Mischkristalle, interkristallines Eindringen von Quecksilber (L. Graf und H. Klatte). **11**, 342.
Kurvenanalyse von Lichtabsorptionsbanden (H. Siebert und M. Linhard). **11**, 318.

Legierungen, röntgenographische Bestimmung der Nahordnung in binären — (A. Münster und K. Sagel). **12**, 145.
—, Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von — des Systems $MgCu_2$-$MgZn_2$ (A. Moeller und H. Witte). **18**, 130.
Leitfähigkeit, elektrische, von Alkanolaminen (K. Schwabe). **20**, 81. —
—, —, von Kupfer(I)-jodid-Modifikationen (K. Weiss). **12**, 68.
—, —, von Kupfer(I)-jodid, Kupfer(I)-bromid und ihren anomalen Mischkristallen (W. Biermann und H. J. Oel). **17**, 163.
—, —, von Natriumchlorid, Druckabhängigkeit (W. Biermann). **20**, 246.
—, —, von Natrium-Silikatschmelzen (C. Kröger und P. Weisgerber). **18**, 90
—, —, von Silberjodid-Mischkristallen (K. Weiss, W. Jost und H. J. Oel). **15**, 429.
Leitfähigkeit, thermische, von festem Wasserstoff (R. W. Hill und B. Schneidmesser). **16**, 257.
Leitfähigkeitsanisotropie strömender Seifenlösungen II (K. G. Götz und K. Heckmann). **20**, 42.
Leitung, blitzlichtelektrische, in organischen Lösungen (H. Rüppel und H. T. Witt). **15**, 321.
Leitungsmechanismus im Chrom(III)-oxyd bei hohen Temperaturen (G. Lorenz und W. A. Fischer). **18**, 265.
Lichtabsorption von Chrom(II)-Komplexionen (H. L. Schläfer und H. Skoludek). **11**, 277.
— von Halogeno-pentammin-*Co*(III)-Komplexen im Rot und nahen U.R. (M. Linhard und M. Weigel). **11**, 308.
— von Ruthenium(III)-Komplexverbindungen (H. Hartmann und Ch. Buschbeck). **11**, 120.
Lichtabsorptionsbanden, Kurvenanalyse (H. Siebert und M. Linhard). **11**, 318.
Lichtbogentrennrohr (K. Clusius, E. Schumacher und A. Fischer). **15**, 14.

Lichtelektrische Untersuchungen an Triphenylmethanfarbstoffen (W. NODDACK, H. MEIER und A. HAUS). **20**, 233.
Lichtreflexion an pulverförmigen Stoffen (G. KORTÜM und J. VOGEL). **18**, 110, 230. — (G. SCHREYER). **12**, 359, 375; **18**, 123.
Liesegang-Ringe (G. JOOS, H. D. ENDERLEIN und H. SCHÄDLICH). **19**, 397.
Lochfraßstellen auf passiven Eisenelektroden, Kinetik der Entstehung und des Wachstums (H.-J. ENGELL und N. D. STOLICA). **20**, 113.
Löschpapier, Fließgeschwindigkeit in — (H. GREINACHER). **19**, 111.
Löslichkeit von Mischpolymerisaten (M. LAUTOUT und M. MAGAT). **16**, 292.
Lösungen, blitzlichtelektrische Leitung in organischen — (H. RÜPPEL und E. T. WITT). **15**, 321.
Lösungsentropie (J. H. HILDEBRAND). **16**, 245.
Lösungsmittel, Beschleunigung und Verzögerung des Polymethacrylester-Abbaus durch ^{60}Co-Gammastrahlen (A. HENGLEIN, CH. SCHNEIDER und W. SCHNABEL). **12**, 339.
Lösungsmittelgemische, Äquivalentleitfähigkeit von Elektrolyten in —. V. Tetraäthylammoniumpikrat in Wasser-Äthanol (R. WHORTON und E. S. AMIS). **17**, 300.
Lumineszenz von Zinksulfid und Zink-Cadmium-Sulfiden, Einfluß des Zerreibens auf — (M. A. SHORT und N. G. STEWARD). **13**, 298.
Lumineszenzmessungen an verschiedenen Acridinorange-Derivaten (E. MIETHKE und V. ZANKER). **18**, 375.

Magnesiumchlorid, Zähigkeit wäßriger Lösungen (M. KAMINSKY). **12**, 206.
Magnesiumlegierungen, magnetische Suszeptibilität (F. L. v. BERNUS und H. J. BODE). **17**, 315. — (A. MOELLER und H. WITTE). **18**, 130.
Magnesiumsulfat, Zähigkeit wäßriger Lösungen (M. KAMINSKY). **12**, 206.
Magnetische Suszeptibilität, physikalische Bedeutung der adiabatischen — (J. H. VAN VLECK). **16**, 358.
— — von Legierungen des Systems $MgCu_2$-$MgZn_2$ (A. MOELLER und H. WITTE). **18**, 130.
— — eines Rubin-Einzelkristalls bei tiefen Temperaturen (H. L. DAVIS). **16**, 213.
— — von ternären Magnesiumlegierungen. II. Untersuchung der Mischkristallreihen $MgNi_2$-$MgCu_2$ und $MgNi_2$-$MgZn_2$ (F. L. v. BERNUS und H. J. BODE). **17**, 315.
— — von synthetischem Rubin und anderen synthetischen Edelsteinen bei der Temperatur des flüssigen Heliums (J. G. DAUNT und K. BRUGGER). **16**, 203.
Magnetische Untersuchungen an Chrom und Chrom-Mischkristallen (R. LINGELBACH). **14**, 1.
Magnetisches Verhalten von Komplexverbindungen des *Ru*(III) (H. HARTMANN und CH. BUSCHBECK). **11**, 120.
Magnetischer Zustand, Untersuchung des — von festen Katalysatoren durch Elektronenbeugung (S. YAMAGUCHI). **13**, 244.
Magnetisierungsentropie von Ferriammoniumalaun (N. KURTI). **16**, 285.
Magnetokatalytische Effekte und elektrische Anomalien beim *Néel*-Punkt von Nickeloxyd (A. CIMINO, E. MOLINARI und G. ROMEO). **16**, 101.

Maleinsäure, elektrochemische Hydrierung (X. DE HEMPTINNE und J. C. JUNGERS). **15**, 141.
Malonsäure, Reaktion mit Jod (V. M. BHALE, S. L. BAFNA und W. V. BHAGWAT). **12**, 298.
Mangan-Komplexe, Absorptionskurven (K. BÖKE). **11**, 326.
Mannit, Einfluß auf verdünnte wäßrige *HCl*-Lösungen (M. S. A. ELAMAYEM, F. M. A. HALIM und H. SADEK). **14**, 156.
Markierung mit radioaktiven Reagenzien in der Gaschromatographie (ST. BEHRENDT). **20**, 367.
Massenspektrometrische Untersuchung photochemischer Primärprozesse mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle (H. D. BECKEY und W. GROTH). **20**, 307.
Maximaunterdrückung, polarographische. IV. Molekulargewichtsbestimmung basischer Farbstoffe (I. RUSZNÁK, I. KRÁLIK und K. FUKKER). **17**, 56. — V. Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht der Zellulosediacetatmonophthalat-Fraktionen und der polarographischen Maximaunterdrückung ihrer alkalischen Lösungen (I. RUSZNÁK, K. FUKKER und I. KRÁLIK). **17**, 61.
Mechanische Festigkeit, Messungen zur elektronischen Theorie (G.-M. SCHWAB, J. TSIPURIS und M. TSIPURIS). **14**, 65.
Mechanische Spannungen bei der Bildung von Oxydschichten. I. Oxydation von Kupfer (W. JAENICKE und S. LEISTIKOW). **15**, 175.
Mechanismus der Aquotisierung des Tris-Äthylendiamin-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger, perchlorsaurer Lösung (H. L. SCHLÄFER und O. KLING). **16**, 14.
— der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 10. Vergleich experimenteller Daten mit den Integrationsergebnissen eines vervollständigten reaktionskinetischen Differentialgleichungssystems (F. WILOTH). **11**, 78. — 11. Integration von reaktionskinetischen Differentialgleichungssystemen mit dem schwedischen elektronischen Rechenautomaten BESK (H. BOTTENBRUCH und W. BÖRSCH-SUPAN). **11**, 103.
— der elektrochemischen Hydrierung (X. DE HEMPTINNE und J. C. JUNGERS). **15**, 137.
— der Elektrokristallisation von Silber (W. LORENZ). **17**, 136.
— der Elektrokristallisation von Silber, Kupfer, Blei und Zink (W. LORENZ). **19**, 377.
— der Oxydation von Titannitrid (A. MÜNSTER und G. SCHLAMP). **13**, 76.
— von Oxydationsreaktionen des Broms. I. Reaktion zwischen Glucose und alkalischem Brom (K. C. GROVER und R. C. MEHROTRA). **14**, 345. — II. Reaktion zwischen Brom und Ammoniak (K. C. GROVER und R. C. MEHROTRA). **14**, 357. — III. Reaktion zwischen Ameisensäure und Brom (K. C. GROVER und R. C. MEHROTRA). **18**, 401.
— der Sauerstoffelektrode in alkalischem Elektrolyten (W. VIELSTICH). **15**, 409.
— der thermischen Reaktion zwischen Chlor und Ozon (H. J. SCHUMACHER). **13**, 353.
— des thermischen Zerfalls von Sulfurylchlorid (Z. G. SZABÓ und T. BÉRCES). **12**, 168.
— der Wasserstoffelektrodenreaktion (J. HORIUTI). **15**, 162.

Mehrphasensysteme, Diffusion in eindimensionalen — (W. Jost und H. J. Oel). **13**, 265.
Membranen, Diffusion durch — (H. J. Oel). **15**, 280.
—, Ionenaustausch durch — (H. J. Oel). **15**, 286.
Mesitylen, Ionisationspotential (H. Hartmann und M. B. Svendsen). **11**, 20.
—, UV-Spektrum (H. J. Becher und S. Frick). **12**, 244.
Mesidin, Ionisationspotential (H. Hartmann und M. B. Svendsen). **11**, 21.
Metaborsäure, Schwingungsspektrum (J. Goubeau und D. Hummel). **20**, 28.
Metallchelate der 7-Jod-8-chinolinol-5-sulfonsäure, Beständigkeit (S. Engan). **14**, 135.
Metalle, Chemisorption von Wasserstoff (T. Takaishi). **14**, 164.
—, Entionisierung von Kohlenwasserstoffen (A. Gemant). **17**, 68.
—, kontinuierliches Meßverfahren zur Messung des *Kirkendall*-Effekts in — (W. Karger). **12**, 8.
—, Spannungsreihe in eutektischen Fluoridschmelzen (K. Grjotheim). **11**, 150.
Metallkomplexbildung, Kinetik (G. Czerlinski, H. Diebler und M. Eigen). **19**, 246.
Metallkomplexe, Stabilität in Lösung. I. Spektralphotometrische Untersuchung und Anwendung auf Eisen(III)-Sulfosalicylsäure-Komplexe (B. N. Mattoo). **13**, 316. — II. Potentiometrische Untersuchung und Anwendung auf Eisen(III)-Sulfosalicylsäure-Komplexe (B. N. Mattoo). **16**, 64. — III. Ionenassoziation in Eisen(III)-sulfat und -nitrat-Lösungen bei niedriger Eisen(III)-Konzentration (B. N. Mattoo). **19**, 156.
Metallkomplexionen in Kohlenwasserstoffen (A. Gemant). **12**, 96.
Methan, Absolutberechnung der Normalfrequenz (H. Hartmann und G. Gliemann). **15**, 108.
Methanol, Normalpotentiale von Kalium und Rubidium in — (K. Bräuer und H. Strehlow). **17**, 346.
Methanol-Lösungen, Einwirkung von Röntgenstrahlen auf wäßrige —. I. Reaktionen in H_2O (J. H. Baxendale und G. Hughes). **14**, 306. — II. Reaktion in D_2O (J. H. Baxendale und G. Hughes). **14**, 323.
Methanol-Wasser-Gemische, Säurehydrolyse von Äthylacetat in — (H. Sadek und M. I. A. Latif). **17**, 21.
3-Methoxypropin, IR- und *Raman*-Spektrum (B. Hampel). **13**, 124.
Methyläthylketon, Oxydation mit Cer(IV)-Ionen in wäßriger Lösung (S. Venkatakrishnan und M. Santappa). **16**, 73.
Methylbenzole, Ionisationspotentiale (H. Hartmann und M. B. Svendsen). **11**, 20.
Methylcyclobutan, thermische Zersetzung (M. N. Das und W. D. Walters). **15**, 22.
N-Methyldiäthanolamin, physikalisch-chemische Eigenschaften (K. Schwabe). **20**, 68.
Methylenblau, polarographische Molekulargewichtsbestimmung (I. Rusznák, I. Králik und K. Fukker). **17**, 56.
Methylgruppen, Einfluß auf die Ionisierungsspannung aromatischer und ungesättigter Verbindungen (H. Hartmann und M. B. Svendsen). **11**, 16.
Methylnaphthaline, Alkalimetall-Additionsverbindungen, Absorptionsspektren (R. Suhrmann und R. Matejec). **14**, 246.
—, —, elektrische Leitfähigkeit (R. Suhrmann und R. Matejec). **14**, 263.

Methylviolett, polarographische Molekulargewichtsbestimmung (I. Rusznák, I. Králik und K. Fukker). **17**, 56.
Mindestgröße spontan magnetisierter Bereiche des Kobalts, Bestimmung aus ihrem Paramagnetismus (A. Knappwost). **12**, 30.
Mineralien, Adsorption von radioaktiven Substanzen (M. Halfawy und F. E. Senftle). **12**, 196.
Mischkristalle, Theorie der diffusen Reflexion von Licht an — (G. Schreyer). **12**, 371.
—, anomale, von Kupfer(I)-jodid und Kupfer(I)-bromid, elektrische Leitfähigkeit (W. Biermann und H. J. Oel). **17**, 163.
Mischpolymerisate, Löslichkeit (M. Lautout und M. Magat). **16**, 292.
Mischpolymerisation von Styrol und Acenaphthylen. Kinetik (K. Ueberreiter und W. Krull). **12**, 303.
Mischungslücke im System Aceton-*n*-Heptan und ihre Berechnung aus Aktivitätskoeffizienten (H. Wolff und K. Bernstorff). **14**, 208.
Mischungswärmen in den flüssigen binären Systemen Wismut-Zinn und Wismut-Blei bei 475°C (F. E. Wittig und F. Huber). **18**, 330.
Mizellform und Struktur mizellarer Phasen. Leitfähigkeitsanisotropie strömender Seifenlösungen II (K. G. Götz und K. Heckmann). **20**, 42.
Modell zur Dissoziation zweiatomiger Moleküle (J. Petzold). **12**, 77.
Modellbetrachtungen zum Problem der Kondensation in der statistischen Theorie der Materie (H. Hartmann). **20**, 143.
Moleküle, zweiatomige, Modell zur Dissoziation (J. Petzold). **12**, 77.
Molekülverbindungen, Reflexionsmessungen an adsorbierten — (G. Kortüm und W. Braun). **18**, 242.
Molekulargewicht von Zellulosediacetatmonophthalat-Fraktionen, Zusammenhang mit der polarographischen Maximaunterdrückung (I. Rusznák, K. Fukker und I. Králik). **17**, 61.
Molekulargewichtsbestimmung basischer Farbstoffe durch polarographische Maximaunterdrückung (I. Rusznák, I. Králik und K. Fukker). **17**, 56.
Molmasse, Bestimmung nach der Methode der Gasverdrängung. I. Theorie (U. v. Weber). **17**, 145. — II. Experimentelle Anordnung und Ergebnisse (K. Schaarschmidt und U. v. Weber). **20**, 166.
Molvolumen von Isotopen (H. London). **16**, 302.
Molybdän(III)-Komplexverbindungen, Absorptionsspektren (H. Hartmann und H.-J. Schmidt). **11**, 234.
Mondoberfläche, Zusammensetzung (H. C. Urey). **16**, 346.
3-Monoacetylaminopyren-5,8,10-trisulfonat, protolytische Reaktionen des angeregten — (A. Weller). **18**, 163.
Monoalkyl-malonsäuren, Reaktion mit Jod (V. M. Bhale, S. L. Bafna und W. V. Bhagwat). **12**, 298.
Monochloracetonitril, Schwingungsspektrum (W. Zeil). **14**, 230.
Mowilith siehe Polyvinylacetat

Nahordnung, röntgenographische Bestimmung der — in binären Legierungen (A. Münster und K. Sagel). **12**, 145.

Naphthalin, Absorptionsspektrum (E. Döller, Th. Förster und H. Renner). **15**, 38, 39.
—, Elektronenspektrum (N. Mataga). **18**, 285.
Naphtalin, Festkörperabsorptionsspektrum (H.-H. Perkampus). **13**, 278; **19**, 206.
—, *Raman*-Spektrum (B. Schrader, F. Nerdel und G. Kresze). **12**, 135.
Naphthalin-Alkalimetall-Additionsverbindungen, Absorptionsspektren (H. Suhrmann und R. Matejec). **14**, 246.
—, elektrische Leitfähigkeit (R. Suhrmann und R. Matejec). **14**, 263.
Naphthalin-2-Kaliumamid, Absorptionsspektrum (E. Döller, Th. Förster und H. Renner), **15**, 38.
Naphthalin-Lithiumamide, Absorptionsspektren (E. Döller, Th. Förster und H. Renner). **15**, 38, 39.
Naphthalin-Natriumamide, Absorptionsspektren (E. Döller, Th. Förster und H. Renner). **15**, 38, 39.
α-Naphthol, Dissoziationsreaktion im angeregten Zustand und Reaktion mit Formiat und Acetat (A. Weller). **17**, 231.
β-Naphthol, Reaktion des angeregten — mit Natriumsulfat (A. Weller). **17**, 236.
2-Naphthol-5-sulfonat, Absorptionsspektrum in wäßriger Lösung (K. Breitschwerdt und A. Weller). **20**, 362.
2-Naphthol-6-sulfonat, Dissoziationsreaktion im angeregten Zustand (A. Weller). **17**, 230.
Naphtholsulfonate, Photodissoziation (K. Breitschwerdt und A. Weller). **20**, 361.
Naphthylamine, Spektren (E. A. Steck und F. C. Nachod). **15**, 374.
Natriumanilid, Absorptionsspektrum (E. Döller, Th. Förster und H. Renner). **15**, 37.
Natriumbromid, verschiedene Orientierungen auf *PbS* und Umwandlung in $NaBr \cdot 2H_2O$ (M. Cocchi und E. Ferroni). **13**, 327.
Natriumchlorid, Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (W. Biermann). **20**, 246.
Natriumchlorid-Schmelzen, elektrische Leitfähigkeit (C. Kröger und P. Weisgerber). **18**, 102, 103.
Natriumoleat, Leitfähigkeitsanisotropie (K. G. Götz und K. Heckmann). **20**, 49.
Natrium-Silikatschmelzen, elektrische Leitfähigkeit (C. Kröger und P. Weisgerber). **18**, 90.
Néel-Punkt von Nickeloxyd, magnetokatalytische Effekte und elektrische Anomalien (A. Cimino, E. Molinari und G. Romeo). **16**, 101.
Nickel, Selbstdiffusion in Spinellen (R. Lindner und Å. Åkerström). **18**, 303.
Nickelfilme, Änderung des elektrischen Widerstandes von aufgedampften durchsichtigen — bei der Chemisorption von Wasserstoff (R. Suhrmann, G. Wedler und D. Schliephake). **12**, 128.
—, Chemisorption von Benzol an aufgedampften durchsichtigen — bei 90°K (R. Suhrmann, G. Wedler und G. Krüger). **16**, 132.
—, — von Wasserstoff an aufgedampften — (R. Suhrmann, Y. Mizushima, A. Hermann und G. Wedler). **20**, 332.

Nickelkatalysator, Untersuchung des magnetischen Zustandes durch Elektronenbeugung (S. YAMAGUCHI). **13**, 244.
Nickel-Komplexe, Absorptionskurven (K. BÖKE). **11**, 326.
Nickeloxyd, Fehlordnung und Reaktionsvermögen (G.-M. SCHWAB und M. RAU). **17**, 257.
—, magnetokatalytische Effekte und elektrische Anomalien beim *Néel*-Punkt (A. CIMINO, E. MOLINARI und G. ROMEO). **16**, 101.
Nickel-Quarz-Katalysator, Adsorption und Zersetzung von Ameisensäure (J. FAHRENFORT und H. F. HAZEBROEK). **20**, 105.
Nickelspinelle, Diffusion von *Ni*-63 (R. LINDER und Å. ÅKERSTRÖM). **18**, 303.
Nitella mucronata, Gleichrichtung in der Zelle von — (T. TEORELL). **15**, 385.
p-Nitranilin, Absorptionsspektrum (G.-M. SCHWAB und E. SCHNECK). **18**, 215, 216.
Nitrocellulose-Aceton, thermodynamische Eigenschaften des Systems — (H. DIENER und A. MÜNSTER). **13**, 202.
(4-Nitrocinnamal)-4-phenetidin, Infrarotspektrum (W. MAIER und G. ENGLERT). **19**, 168.
p-Nitrodimethylanilin, Absorptionsspektrum (G.-M. SCHWAB und E. SCHNECK). **18**, 217, 218.
Nitrosylchlorid, Reaktion mit Chlordioxyd in der Gasphase (H. MARTIN und E. KÖHNLEIN). **17**, 375.
n-Nonan-Aceton-Gemische, thermodynamische Untersuchungen (K. SCHÄFER, W. RALL und F. C. WIRTH-LINDEMANN). **14**, 197.
Normalentropie von Titan (K. CLUSIUS und P. FRANZOSINI). **16**, 200.
Normalfrequenzen von CH_4, CD_4 und NH_4^+, Absolutberechnung (H. HARTMANN und G. GLIEMANN). **15**, 108.
Normalpotential von Kalium und Rubidium in Methanol (K. BRÄUER und H. STREHLOW). **17**, 346.
Nullpunkt, Unerreichbarkeit des absoluten — (R. HAASE). **12**, 1.

Oberflächenspannung von Alkanolaminen (K. SCHWABE). **20**, 81.
— von aräometrischen Prüfungsflüssigkeiten im Temperaturbereich von 15° bis 25°C (W. HOFFMANN, H. SCHOENECK und W. WANNINGER). **11**, 56.
n-Octan, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 327.
Oligoester des Glykolterephthalat-Typs, optische Beobachtungen (B. SEIDEL). **19**, 254.
Optische Beobachtungen an kristallinen Oligoestern des Glykolterephthalat-Typs (B. SEIDEL). **19**, 254.
Optische Eigenschaften von Salzsäure-Borsäure-Gemischen (H. SADEK und und TH. F. TADROS). **19**, 193.
Organische Verbindungen, Einfluß auf die strahlenchemische Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch Röntgenstrahlen (S. RÖSINGER, R. GLOCKER und J. GOUBEAU). **13**, 1.
Orientierung von $NaBr$ auf PbS und die Umwandlung $NaBr \rightarrow NaBr \cdot 2H_2O$ (M. COCCHI und E. FERRONI). **13**, 327.

Orientierungsfeldeffekt von Polyelektrolyten in hochfrequenten elektrischen Feldern (G. Schwarz). **19**, 286.
Ortho-para-Wasserstoff-Umwandlung, Katalyse durch Holzkohle (J. Turkevich und J. Laroche). **15**, 399.
Osmiumtetroxyd, Kraftkonstanten (C. W. F. T. Pistorius und P. C. Haarhoff). **19**, 202.
Oxydation von Aceton und Methyläthylketon mit Cer(IV)-Ionen in wäßriger Lösung (S. Venkatakrishnan und M. Santappa). **16**, 73.
Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch Röntgenstrahlen, Einfluß organischer Verbindungen (S. Rösinger, R. Glocker und J. Goubeau). **13**, 1.
— von feinverteilten Eisenpulvern bei 30°C unter besonderer Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche (H. Hepp). **13**, 40.
— von Kohlenmonoxyd, Katalyse durch Nickeloxyd (A. Cimino, E. Molinari und G. Romeo). **16**, 105.
— von Kupfer (W. Jaenicke und S. Leistikow). **15**, 175.
— von Titannitrid (A. Münster und G. Schlamp). **13**, 59, 76.
Oxydationsreaktionen des Broms. I. Reaktion mit Glucose (K. C. Grover und R. C. Mehrotra). **14**, 345. — II. Reaktion mit Ammoniak (K. C. Grover und R. C. Mehrotra). **14**, 357. — III. Reaktion mit Ameisensäure (K. C. Grover und R. C. Mehrotra). **18**, 401.
Oxydschichten, mechanische Spannungen bei der Bildung von —. I. Oxydation von Kupfer (W. Jaenicke und S. Leistikow). **15**, 175.
—, Potentialverläufe in anodisch erzeugten — auf Silber (H. Göhr und E. Lange). **17**, 100.
Oxynaphthaline, Absorptionsspektren (E. Döller, Th. Förster und H. Renner). **15**, 38, 39.
Oxypyrene, Absorptionsspektren (E. Döller, Th. Förster und H. Renner). **15**, 40, 41.
3-Oxypyren-5,8,10-trisulfonat, Absorptionsspektrum in wäßriger Lösung (K. Breitschwerdt und A. Weller). **20**, 360.
—, Dissoziationsreaktion im angeregten Zustand (A. Weller). **17**, 228.
—, Photodissoziation (K. Breitschwert und A. Weller). **20**, 361.
Oxyverbindungen, protolytische Reaktionen angeregter — (A. Weller). **17**, 224.
Ozon, Kinetik der Photolyse (W. D. McGrath und R. G. W. Norrish). **15**, 254.
—, thermische Reaktion mit Chlor (H. J. Schuhmacher). **13**, 353.

Palladium, Kohlenoxydverbrennung an — (G.-M. Schwab und K. Gossner). **16**, 39.
Paramagnetische Resonanz (B. Bleaney). **16**, 158.
Paramagnetismus, Bestimmung der Mindestgröße spontan magnetisierter Bereiche des Kobalts aus ihrem — (A. Knappmost). **12**, 30.
—, Sättigungseffekte (M. H. L. Pryce). **16**, 339.
Passivierung, anodische, von Cadmium, Zink und Blei (W. Lorenz). **20**, 95.
Passivität des Eisens in alkalischen Lösungen, Bedeutung des *Flade*-Potentials (K. E. Heusler, K. G. Weil und K. F. Bonhoeffer). **15**, 149.
Pentacen, Festkörperabsorptionsspektrum (H.-H. Perkampus). **19**, 206.

n-Pentan, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 327.
Perfluor-di-*n*-propylketon, Photolyse (G. H. MILLER, G. O. PRITCHARD und E. W. R. STEACIE). **15**, 262.
Permselektivität und Semipermeabilität der Kupferferrocyanidmembran (V. FREISE). **15**, 48.
Perylen, Festkörperabsorptionsspektrum (H.-H. PERKAMPUS). **19**, 206.
Pflanzenzelle, Gleichrichtung in einer — in Beziehung zur Elektro-endosmose (T. TEORELL). **15**, 385.
Pfropfkonstanten zwischen Styrol und Methylmethacrylat (G. HENRICI-OLIVÉ, S. OLIVÉ und G. V. SCHULZ). **20**, 176.
Phasengleichgewichte von *p,p'-DDT* in binären Systemen (M. V. KUBER, S. B. KULKARNI und A. B. BISWAS). **17**, 155.
Phasengrenze Germanium-Elektrolytlösung (J. BARDELEBEN). **17**, 39.
Phasengrenzpotentiale (R. HAASE). **11**, 390.
Phasenverhältnisse im System *AgBr-CuBr* (W. JOST und S. FRHR. v. SALMUTH). **16**, 277.
Phenanthren, Festkörperabsorptionsspektrum (H.-H. PERKAMPUS). **19**, 206.
Phenanthren-Alkalimetall-Additionsverbindungen, Absorptionsspektren (R. SUHRMANN und R. MATEJEC). **14**, 246.
Phenazin, Elektronenspektrum (N. MATAGA). **18**, 285.
Phenol, Absorptionsspektrum (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER). **15**, 37.
—, Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Butylacetat (H. RÖCK und R. ROTHE). **12**, 47.
Phenol-Naphthalin-Sulfonsäureaustauscher, Wasseradsorption (G. DICKEL, H. DEGENHART, K. HAAS und J. W. HARTMANN). **20**, 121.
Photochemie des Acridins (V. ZANKER und P. SCHMID). **17**, 11.
— der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle (H. L. SCHLÄFER). **11**, 65.
Photochemisches Verhalten von in organischen Flüssigkeiten gelösten alkaliorganischen Additionsverbindungen. I. Absorptionsspektren (R. SUHRMANN und R. MATEJEC). **14**, 246. — II. Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Belichtung (R. SUHRMANN und R. MATEJEC). **14**, 263.
Photographische Entwicklung, Kinetik (G.-M. SCHWAB und TH. SKULIKIDIS). **17**, 249.
Photoionisation von Triphenylamin und anderen Stoffen (H. RÜPPEL und H. T. WITT). **15**, 327.
Photoleitfähigkeit von Thalliumbromid (E. BRAUER und E. JAHNKE). **14**, 130.
Photolyse von Ozon (W. D. MCGRATH und R. G. W. NORRISH). **15**, 254.
— von Perfluor-di-*n*-propylketon (G. H. MILLER, G. O. PRITCHARD und E. W. R. STEACIE). **15**, 262.
Photopolymerisation von Styrol. II. System Fluorenonperoxyd-Styrol, Dunkelreaktion (K. UEBERREITER und W. RABEL). **13**, 95. — III. System Fluorenonperoxyd-Styrol, Photopolymerisation (K. UEBERREITER und G. SORGE). **13**, 158.
Photosynthese, Absorptionsänderungen beim Primärprozeß (H. T. WITT und R. MORAW). **20**, 253, 283. — (H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER). **14**, 127.

Photosynthese, Absorptionsänderung und Chlorophyllfluoreszenz im Primärprozeß der — (H. T. Witt und R. Moraw). **12**, 393; **20**, 291.
—, Absorptionsänderung und Sauerstoffbildung im Primärprozeß der — (H. T. Witt und R. Moraw). **13**, 119.
—, Dunkelreaktion im Primärprozeß der — (H. T. Witt, R. Moraw und A. Müller). **13**, 113.
—, Untersuchungen über die Primärvorgänge. I. Mitteilung (H. T. Witt und R. Moraw). **20**, 253. — II. Mitteilung (H. T. Witt und R. Moraw). **20**, 283.
Phototropische Reaktion des Pilzes *Phycomyces blakesleeanus* (W. Reichardt und D. Varjú). **15**, 297.
Phthalazin, Elektronenspektrum (N. Mataga). **18**, 285.
Phycomyces blakesleeanus, phototropische Reaktion (W. Reichardt und Varjú). **15**, 297.
Picen, Festkörperabsorptionsspektrum (H.-H. Perkampus). **19**, 206.
Piezochromie, Identität von Thermochromie und — (G. Kortüm, W. Theilacker und G. Schreyer). **11**, 182.
Platin, Adsorption von Jod aus Jodid-Trijodid-Lösung an — (W. Lorenz und H. Mühlberg). **17**, 129.
—, Tropylium-Verbindung (E. O. Fischer und H. P. Fritz). **17**, 132.
Platinfilme, Chemisorption von Wasserstoff an dünnen aufgedampften — (R. Suhrmann, G. Wedler und H. Gentsch). **17**, 350.
Polarographische Maximaunterdrückung. IV. Molekulargewichtsbestimmung basischer Farbstoffe (I. Rusznák, I. Králik und K. Fukker). **17**, 56. — V. Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht der Zellulosediacetatmonophthalat-Fraktionen und der polarographischen Maximaunterdrükkung ihrer alkalischen Lösungen (I. Rusznák, K. Fukker und I. Králik). **17**, 61.
Polarographische Untersuchung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Cadmium-Äthylendiamin-tetraacetat-Komplexes (N. Tanaka, R. Tamamushi und M. Kodama). **14**, 141.
Polyacrylnitril, UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an — und seinen Verseifungsprodukten (H. Bayzer und J. Schurz). **13**, 30.
Polyacrylsäure, UR-Spektrum (H. Bayzer und J. Schurz). **13**, 38.
Polyelektrolyt, unterschiedliches Verhalten eines — und eines Polyelektrolyt-Gels mit seifenähnlichen Strukturelementen gegenüber Chlor- und Bromionen (D. Woermann). **19**, 65.
Polyelektrolyte, Dispersion des Orientierungsfeldeffektes von — in hochfrequenten elektrischen Feldern (G. Schwarz). **19**, 286.
—, schnellkalorimetrische Methode zur Messung des Dissoziations-Feldeffektes (U. Schödel, R. Schlögl und M. Eigen). **15**, 350.
Polyisobutylen, γ-Strahlenchemie des — in Lösung (A. Henglein und Ch. Schneider). **19**, 367.
Polymerisation von ε-Caprolactam in Gegenwart von Wasser. 10. Vergleich experimenteller Daten mit den Integrationsergebnissen eines vervollständigten reaktionskinetischen Differentialgleichungssystems (F. Wiloth). **11**, 78. — 11. Integration von reaktionskinetischen Differentialgleichungs-

systemen mit dem schwedischen elektronischen Rechenautomaten BESK (H. Bottenbruch und W. Börsch-Supan). **11**, 103.

Polymerisationsgrad, Berücksichtigung veränderlicher Mittelwerte des — bei der Bestimmung von Übertragungskonstanten (G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé und S. Olivé). **19**, 125.

Polymethacrylester, Abbau in Lösung durch ^{60}Co-Gammastrahlen. Beschleunigende und verzögernde Wirkung einiger Lösungsmittel und gelöster Stoffe (A. Henglein, Ch. Schneider und W. Schnabel). **12**, 339.

Polyseifen auf Basis von Poly-4-vinylpyridin (D. Woermann). **19**, 65.

Polystyrol, Abbau und Vernetzung durch Gammastrahlen (A. Henglein und Ch. Schneider). **18**, 56.

Polystyrol, Selbstverzweigung und Übertragungsreaktion (G. Henrici-Olivé, S. Olivé und G. V. Schulz). **20**, 176.

Polystyrolsulfonsäure-Austauscherharze, Wasseradsorption (G. Dickel, H. Degenhart, K. Haas und J. W. Hartmann). **20**, 121.

Polystyrolsulfonsäureharze, thermodynamische Funktionen der Quellung (S. Lapanje und D. Dolar). **18**, 11.

Polyvinylacetat, Entmischungskoeffizienten (G. Langhammer und H. Förster). **15**, 212.

Polyvinylacetat-Lösung, Thermodiffusion (G. Langhammer und H. Förster). **15**, 212.

Poly-N-Vinylimidazol, potentiometrisches, konduktometrisches und viskosimetrisches Verhalten von mit verschiedenen Säuren neutralisiertem — (D. H. Gold und H. P. Gregor). **15**, 93.

Poly-4-vinylpyridin, Polyseifen auf Basis von — (D. Woermann). **19**, 65.

Potentialfeld und Kraftkonstanten des ebenquadratischen X_4-Moleküls (C. W. F. T. Pistorius). **16**, 126.

Potentialverläufe in anodisch erzeugten Oxydschichten auf Silber (H. Göhr und E. Lange). **17**, 100.

Potentiometrisches Verhalten von mit verschiedenen Säuren neutralisierten Poly-N-Vinylimidazol (D. H. Gold und H. P. Gregor). **15**, 93.

Pottasche, Hydrierung von Cyclopropan über Eisenkatalysatoren mit und ohne Zusatz von — (K. E. Hayes und H. S. Taylor). **15**, 127.

Primärprozeß der Photosynthese, Absorptionsänderungen (H. T. Witt und R. Moraw). **20**, 253, 258. — (H. T. Witt, R. Moraw und A. Müller). **14**, 127.

— —, Absorptionsänderung und Chlorophyllfluoreszenz (H. T. Witt und R. Moraw). **12**, 393; **20**, 291.

— —, Absorptionsänderung und Sauerstoffbildung (H. T. Witt und R. Moraw). **13**, 119.

— —, Dunkelreaktion (E. T. Witt, R. Moraw und A. Müller). **13**, 113.

Primärprozesse, massenspektrometrische Untersuchung photochemischer — mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle (H. D. Beckey und W. Groth). **20**, 307.

Primärvorgänge bei der Photosynthese. I. Mitteilung (H. T. Witt und R. Moraw). **20**, 253. — II. Mitteilung (H. T. Witt und R. Moraw). **20**, 283.

Propargylverbindungen, Herkunft der Bande 1700 cm^{-1} in den Infrarotspektren (B. Hampel). **13**, 123.

n-Propylalkohol, Adsorption an Quecksilberelektroden (W. LORENZ). **18**, 1.
Propylen, Addition von *HCl* (H. NOLLER und H. WOLFF). **13**, 255.
Protolytische Reaktionen angeregter Oxyverbindungen (A. WELLER). **17**, 224.
— —, Untersuchung mittels Blitzlichtapparatur (K. BREITSCHWERDT und A. WELLER). **20**, 353.
Protonenübergang, zwischenmolekularer, im angeregten Zustand (H. KOKUBUN). **13**, 386.
Protonisierungseffekte und Wasserstoffbindung an den Elektronenspektren von Stickstoff-Heterocyclen (SH. MATAGA und N. MATAGA). **19**, 231.
Pulver, Lichtreflexion an — (G. KORTÜM und J. VOGEL). **18**, 110, 230. — (G. SCHREYER). **12**, 359, 375; **18**, 123.
Pyrazin, Elektronenspektrum (N. MATAGA). **18**, 285.
Pyren, Absorptionsspektrum (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER), **15**, 40, 41.
—, Festkörperabsorptionsspektrum (H.-H. PERKAMPUS). **19**, 206.
—, Reflexionsspektrum (G. KORTÜM und W. BRAUN). **18**, 245.
—, Viskositätsabhängigkeit und Löschung der Fluoreszenz (K. KASPER). **12**, 52.
Pyren-3-Kaliumamid, Absorptionsspektrum (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER). **15**, 41.
Pyren-Lithiumamide, Absorptionsspektren (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER). **15**, 40, 41.
Pyren-Natriumamide, Absorptionsspektren (E. DÖLLER, TH. FÖRSTER und H. RENNER). **15**, 40, 41.
Pyren-Trinitrobenzol-Molekülverbindung, Reflexionsspektren an verschiedenen Adsorbentien (G. KORTÜM und W. BRAUN). **18**, 242.
Pyridin, Absorptionsspektrum (H. L. SCHLÄFER und E. KÖNIG). **19**, 283.
—, Elektronenspektrum (N. MATAGA). **18**, 285. — (SH. MATAGA und N. MATAGA). **19**, 231.
—, Termsystem (H. L. SCHLÄFER und E. KÖNIG). **19**, 265.

Quarzähnliche Strukturen ($AlPO_4$) (E. C. SHAFER und R. ROY). **11**, 30.
Quecksilber, Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen des flüssigen und festen — (H. GERISCHER und M. KRAUSE). **14**, 184.
—, interkristallines Eindringen von — in Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristalle in Abhängigkeit von der Mischkristall-Konzentration (L. GRAF und H. KLATTE). **11**, 342.
—, Katalyse der Wasserstoffperoxyd-Zersetzung (W. C. GARDINER). **15**, 75.
Quecksilber-Cadmium, thermodynamische Untersuchung des Systems — nach der Umlaufmethode (W. MEYER-JUNGNICK). **13**, 184.
Quecksilber(II)-chlorid, Reduktion nach Bestrahlung (P. S. RAO). **19**, 226.
Quecksilber(II)-cyanid, Dissoziationskonstante (N. TANAKA und T. MURAYAMA). **11**, 375.
Quecksilber(II)-cyanid-Komplexe, Dissoziationskonstanten (N. TANAKA und T. MURAYAMA). **11**, 366.
Quecksilberelektroden, Inhibition der V^{2+}/V^{3+}-Redoxreaktion an — durch adsorbierte Alkohole (W. LORENZ und W. MÜLLER). **18**, 141.
—, zweidimensionales Asoziation adsorbierter Alkohole an — (W. LORENZ). **18**, 1.

Quecksilbertropfelektrode, anodische Cyanid-Stufen (N. Tanaka und T. Murayama). **11**, 366.
Quecksilber(I)-wolframat, elektrometrische Untersuchungen (R. S. Saxena und C. M. Gupta). **19**, 94.
Quellung von vernetzten Polystyrolsulfonsäureharzen, thermodynamische Funktionen (S. Lapanje und D. Dolar). **18**, 11.

Radioaktive Stoffe, Adsorption an Mineralien (M. Halfawy und F. E. Senftle). **12**, 196.
Raman-Spektrum der Dichlorphosphorsäure und ihres Phenylesters (J. Goubeau und P. Schulz). **14**, 49.
— von Festkörpern als Preßlingen (B. Schrader, F. Nerdel und G. Kresze). **12**, 132.
Reaktionen, diffusionsbestimmte, verallgemeinerte Theorie und ihre Anwendung auf die Fluoreszenzlöschung (A. Weller). **13**, 335.
—, schnelle, Untersuchung mittels Blitzlichtapparatur (K. Breitschwerdt und A. Weller). **20**, 353.
—, —, Untersuchung von Energieübertragung und Energieverteilung durch Blitzlichtphotolyse und kinetische Spektroskopie (W. D. McGrath und R. G. W. Norrish). **15**, 245.
—, —, Untersuchung auf Grund von Fluoreszenzumwandlung und Fluoreszenzlöschung (A. Weller). **18**, 163.
Reaktionsfähigkeit, Untersuchungen mit Hilfe von radioaktiven Isotopen (D. Gál, F. Dutka, L. Guczi, I. Kende und M. Koch). **17**, 44.
Reaktionsvermögen und Fehlordnung von Nickeloxyd (G.-M. Schwab und M. Rau). **17**, 257.
Reaktionszone von Flammen (Th. Grewer und H. Gg. Wagner). **20**, 371.
—, in Gasdetonationen (T. Just und H.-G. Wagner). **31**, 241; **19**, 250.
Reaktor, chemische Reaktionen (P. Harteck und Seym. Dondes). **15**, 103.
Redoxreaktion V^{2+}/V^{3+} an Quecksilberelektroden, Inhibition durch adsorbierte Alkohole (W. Lorenz und W. Müller). **18**, 141.
Redoxvorgänge an Elektroden in Gegenwart von Chromsäure (H. Gerischer und M. Käppel). **20**, 83.
Reduktion von Quecksilber(II)-chlorid nach Bestrahlung (P. S. Rao). **19**, 226.
Reduktionspotentiale von 1, *n*-Diphenylpolyenen und Tetraphenylcumulenen (G. J. Hoijtink und P. H. Van der Meij). **20**, 1.
Reflexion von Licht an pulverförmigen Stoffen (G. Kortüm und J. Vogel). **18**, 110, 230. — (G. Schreyer). **12**, 359, 375; **18**, 123.
Reflexionsmessungen an adsorbierten Molekülverbindungen (G. Kortüm und W. Braun). **18**, 242.
Reflexionsspektrum von Kaliumpermanganat (G. Kortüm und J. Vogel). **18**, 236, 239.
— von Kupfersulfat (G. Kortüm und J. Vogel). **18**, 235, 238.
— von Pyren (G. Kortüm und W. Braun). **18**, 245.
— von Trinitrobenzol (G. Kortüm und W. Braun). **18**, 245.
Relaxationseffekte (H. Bleaney). **16**, 164.

Relaxationsuntersuchungen zur Kinetik der Metallkomplexbildung (C. Czerlinski, H. Diebler und M. Eigen). **19**, 246.
Relaxationszeitspektrum der chemischen Gleichgewichtseinstellung in wäßrigen Lösungen von Berylliumsulfat (H. Diebler und M. Eigen). **20**, 299.
Remissionsspektrum von Kaliumferricyanid (G. Kortüm und J. Vogel). **18**, 116.
— von Kaliumpermanganat (G. Kortüm und J. Vogel). **18**, 116.
Resonanz, paramagnetische (B. Bleaney). **16**, 158.
Rhodamin B, polarographische Molekulargewichtsbestimmung (I. Rusznák, I. Králik und K. Fukker). **17**, 56.
Röntgenographische Bestimmung der Nahordnung in binären Legierungen (A. Münster und K. Sagel). **12**, 145.
Röntgenstrahlen, Einfluß organischer Verbindungen auf die strahlenchemische Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch — (S. Rösinger, E. Glockner und J. Goubeau). **13**, 1.
—, Einwirkung auf wäßrige Eisen(II)-sulfatlösungen (R. Glocker, D. Messner und S. Rösinger). **13**, 129.
—, Einwirkung auf wäßrige Methanol-Lösungen. I. Reaktionen in H_2O (J. H. Baxendale und G. Hughes). **14**, 306. — II. Reaktion in D_2O (J. H. Baxendale und G. Hughes). **14**, 323.
Röntgenstrahluntersuchung von Bleisilikatglas (J. Krogh-Moe). **18**, 223.
Rubidium, Normalpotential in Methanol (K. Bräuer und H. Strehlow). **17**. 346.
Rubin, synthetischer, magnetische Suszeptibilität bei der Temperatur des flüssigen Heliums (J. G. Daunt und K. Brugger). **16**, 203.
Rubin-Einzelkristall, magnetische Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen (H. L. Davis). **16**, 213.
Ruhepotential des aktiven Eisens (K. E. Heusler, K. G. Weil und K. F. Bonhoeffer). **15**, 151.
Ruthenium(III)-Komplexverbindungen, Lichtabsorption und magnetisches Verhalten (H. Hartmann und Ch. Buschbeck). **11**, 120.

Sättigungseffekte bei Paramagnetismus (M. H. L. Pryce). **16**, 339.
Säurehydrolyse von Äthylacetat in Methanol-Wasser-Gemischen (H. Sadek und M. I. A. Latif). **17**, 21.
Salzbrücken, Anwendung bei elektrochemischen Messungen (M. Kahlweit). **15**, 196.
Salzdiffusion durch Ionenaustauschermembranen (H. J. Oel). **15**, 280.
Salzsäure-Borsäure-Gemische, optische Eigenschaften (H. Sadek und Th. F. Tadros). **19**, 193.
Sauerstoff, Chemisorption an im Hochvakuum aufgedampften Wismut-Filmen (R. Suhrmann, G. Wedler und E.-A. Dierk). **18**, 255.
Sauerstoffbildung und Absorptionsänderung im Primärprozeß der Photosynthese (H. T. Witt und R. Moraw). **13**, 119.
Sauerstoffdruckabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften des Chrom(III)-oxyds (W. A. Fischer und G. Lorenz). **18**, 308.
Sauerstoffelektrode, Mechanismus in alkalischem Elektrolyten (W. Vielstich). **15**, 409.

Schallabsorption und thermische Relaxation in flüssigem ^4He (J. Wilks). **16**, 372.
Schwefeldioxyd, Reaktion mit Kohlenwasserstoffen unter Einfluß von ^{60}Co-Gammastrahlen und 2 MeV-Elektronen (A. Henglein, H. Url und W. Hoffmeister). **18**, 26.
Schwingungsfrequenzen des koordinativ gebundenen Wassers in elektrostatischen Komplexen (G. Sartori und C. Furlani). **15**, 336.
Schwingungsspektrum von $BF_3 \cdot NH_3$ (J. Goubeau und H. Mitschelen). **14**, 61.
Schwingungsspektren von Bor-Sauerstoffverbindungen (J. Goubeau und D. Hummel). **20**, 15.
— von chlorierten Acetonitrilen (W. Zeil). **14**, 230.
— und Struktur von Tetramethyldithio-diphosphin (J. Goubeau, H. Reinhardt und D. Bianchi). **12**, 387.
Seifenlösungen, Leitfähigkeitsanisotropie strömender —. II (K. G. Götz und K. Heckmann). **20**, 42.
Selbstdiffusion der Anionen in Silberjodid und Kupfer(I)-jodid (J. Nölting). **19**, 118.
— von Nickel in Spinellen (R. Lindner und Å. Åkerström). **18**, 303.
Selbstverzweigung und Übertragungsreaktion am Polymeren bei Polystyrol (G. Henrici-Olivé, S. Olivé und G. V. Schulz). **20**, 176.
Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen (W. Jost, A. Martinengo und H. Gg. Wagner). **14**, 375.
— — — durch adiabatische Verdichtung. I. Untersuchungsmethode (A. Martinengo und H. Gg. Wagner). **20**, 206.
Selektivität von Ionenaustauschern mit seifenähnlichen Strukturelementen (G. Richter und D. Woermann). **15**, 454.
Semipermeabilität der Kupferferrocyanidmembran (V. Freise). **15**, 48.
Silber, Elektrokristallisation (W. Lorenz). **17**, 136; **19**, 377.
—, elektrolytische Abscheidung auf Kupferunterlagen (M. Halfawy). **11**, 196.
—, Kohlenoxydverbrennung an — (G.-M. Schwab und K. Gossner). **16**, 39.
—, Potenialverläufe in anodisch erzeugten Oxydschichten auf — (H. Göhr und E. Lange). **17**, 100.
Silberbromid-Kupfer(I)-bromid, Phasenverhältnisse im System — (W. Jost und S. Frhr. v. Salmuth). **16**, 277.
—, Zustandsdiagramm (J. Teltow). **18**, 134.
Silberjodid, Selbstdiffusion der Anionen (J. Nölting). **19**, 118.
Silberjodid-Mischkristalle, elektrische Leitfähigkeit (K. Weiss, W. Jost und H. J. Oel). **15**, 429.
Silberoxydelektrode (W. Vielstich). **15**, 421.
Silberselenid-Silberjodid-Mischkristalle, elektrische Leitfähigkeit (K. Weiss, W. Jost und H. J. Oel). **15**, 429.
Silicium-tetraäthyl und -tetraphenyl, Untersuchung der Elektronen-Akzeptoreigenschaften (W. Strohmeier und K. Miltenberger). **17**, 274.
Siliciumtetrachlorid, Dipolmoment in Dioxan (W. Strohmeier und K. Miltenberger). **17**, 278.

Solvatation in Lösungen eines binären Elektrolyten (R. Haase). **11**, 387.
Solvatationszahlen (R. Haase). **13**, 24.
Soret-Effekt und Thermodiffusionspotential in Lösungen eines binären Elektrolyten (R. Haase). **11**, 389.
Spaltung von Hydroperoxyd an *AlSb* (G.-M. Schwab und G. Greger). **13**, 248.
Spannungen, mechanische, bei der Bildung von Oxydschichten. I. Oxydation von Kupfer (W. Jaenicke und S. Leistikow). **15**, 175.
Spannungselektrometrie, Korrosion und Katalyse. III. Die Eisenelektrode (A. G. Funk, D. N. Chakravarty, H. Eyring und C. J. Christensen). **15**, 64.
Spannungsreihe von Metallen in der eutektischen Schmelze von Natrium- und Kaliumfluorid (K. Grjotheim). **11**, 150.
Spektren von Aminochinolinderivaten (E. A. Steck und F. C. Nachod). **15**, 372.
— von Stickstoff-Heterocyclen (K. Nishimoto und N. Mataga). **12**, 335. — (N. Mataga und K. Nishimoto). **13**, 140. — (N. Mataga). **18**, 285. — (Sh. Mataga und N. Mataga). **19**, 231.
— von Vanadium(III)-Komplexverbindungen (C. J. Ballhausen). **11**, 205. — (H. Hartmann). **11**, 209. — (W. Low). **13**, 107.
Spezifische Wärme von Kupfer(I)-jodid (W. Jost, H. J. Oel und G. Schniedermann). **17**, 175.
— von Silberjodid (W. Jost, H. J. Oel und G. Schniedermann). **17**, 175.
— von Titan, Zirkonium und Hafnium bei tiefen Temperaturen (D. L. Burk, I. Estermann und S. A. Friedberg). **16**, 183.
Spinbahnwechselwirkung in der elektrostatischen Theorie der Komplexverbindungen mit einer Anwendung am Chrom-Dublett (H. Hartmann und H.-H. Schmidtke). **19**, 43.
Stabilität von Metallchelaten der 7-Jod-8-chinolinol-5-sulfonsäure. I. Magnesiumchelat (S. Engan). **14**, 135.
— von Metallkomplexen in Lösung. I. Spektralphotometrische Untersuchung und Anwendung auf Eisen(III)-Sulfosalicylsäure-Komplexe (B. N. Mattoo). **13**, 316. — II. Potentiometrische Untersuchung und Anwendung auf Eisen(III)-Sulfosalicylsäure-Komplexe (B. N. Mattoo). **16**, 64. — III. Ionenassoziation in Eisen(III)-sulfat und -nitrat-Lösungen bei niedriger Eisen(III)-Konzentration (B. N. Mattoo). **19**, 156.
Stationäre Reaktion, Theorie (J. Horiuti und T. Nakamura). **11**, 358.
Staub-Luft-Flammen (B. Kaesche-Krischer und J. Zehr). **14**, 384.
Stickstoffgenerator, thermodynamische Theorie (F. G. Brickwedde). **16**, 171.
Stickstoff-Heterocyclen, Elektronenstruktur und Spektren (K. Nishimoto und N. Mataga). **12**, 335. — (N. Mataga und K. Nishimoto). **13**, 140. — (N. Mataga). **18**, 285. — (Sh. Mataga und N. Mataga). **19**, 231.
Stoichiometrische Zahl (J. Horiuti und T. Nakamura). **11**, 358. — (J. Horiuti). **15**, 170.
Strömungsdoppelbrechung, dielektrisches Analogon (R. Jaenicke). **19**, 315. — (H. Hartmann und R. Jaenicke). **19**, 327, 348.
Stromspannungskurven, stationäre, des Eisens (K. E. Heusler, K. G. Weil und K. F. Bonhoeffer). **15**, 152.

Struktur von Acetamidin und Acetamidiniumion (M. Davies und A. E. Pa sons). **20**, 34.
— von Aminochinolinderivaten (E. A. Steck und F. C. Nachod). **15**, 372.
— mizellarer Phasen (K. G. Götz und K. Heckmann). **20**, 42.
— von Tetramethyldithio-diphosphin (J. Goubeau, H. Reinhardt und Bianchi). **12**, 387.
— von turbulenten Flammen (K. Wohl). **16**, 387.
— von Zinksulfid und Zink-Cadmium-Sulfiden, Einfluß des Zerreibens auf (M. A. Short und E. G. Steward). **13**, 298.
Strukturviskosität thixotroper Suspensionen, insbesondere Bentonitsuspe sionen (S. Peter und I. Stolle). **11**, 251.
Styrol, Kinetik der Mischpolymerisation mit Acenaphthylen (K. Ueberreit und W. Krull). **12**, 303.
—, sensibilisierte Photopolymerisation. II. System Fluorenonperoxyd-Styr Dunkelreaktion (K. Ueberreiter und W. Rabel). **13**, 95. — III. Syste Fluorenonperoxyd-Styrol, Photopolymerisation (K. Ueberreiter und Sorge). **13**, 158.
Sulfosprit, Oberflächenspannung (W. Hoffmann, H. Schoeneck und W Wanninger). **11**, 62.
Sulfurylchlorid, Mechanismus des thermischen Zerfalls (Z. G. Szabó und Bérces). **12**, 168.
Superfluidität (K. Mendelssohn). **16**, 322.
Supraleitfähigkeit (K. Mendelssohn). **16**, 322.
Suspensionen, thixotrope, Strukturviskosität (S. Peter und I. Stolle). **11**, 25
Suszeptibilität, magnetische, physikalische Bedeutung der adiabatischen (J. H. van Vleck). **16**, 358.
—, — von Legierungen des Systems $MgCu_2$-$MgZn_2$ (A. Moeller und H. Witt **18**, 130.
—, — eines Rubin-Einzelkristalls bei tiefen Temperaturen (H. L. Davis), 1 213.
—, — von ternären Magnesiumlegierungen. II. Untersuchung der Misc kristallreihen $MgNi_2$-$MgCu_2$ und $MgNi_2$-$MgZn_2$ (F. L. v. Bernus und H. Bode). **17**, 315.
—, — von synthetischem Rubin und anderen synthetischen Edelsteinen b der Temperatur des flüssigen Heliums (J. G. Daunt und K. Brugger). 1 203.
Suszeptibilitäten, dielektrische, der normal-flüssigen und der kristallin-flüssige Phasen zweier Azobenzolderivate (W. Maier und G. Meier). **13**, 251.

Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten (I Hückel und E. Ganssauge). **12**, 110.
— der magnetischen Suszeptibilität von Legierungen des Systems $MgCu_2$-MgZ (A. Moeller und H. Witte). **18**, 130.
— der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. III. KCl-, K_2SO $MgCl_2$-, $BeSO_4$- und $MgSO_4$-Lösungen (M. Kaminsky). **12**, 206.
Temperaturmaximum der Geschwindigkeit bei der Addition von HCl an Pr pylen und Äthylen (H. Noller und H. Wolff). **13**, 255.

Temperaturskala, absolute, bei tiefen Temperaturen (N. KURTI). **16**, 281.
Ternäre Magnesiumlegierungen, magnetische Suszeptibilitäten. II. $MgNi_2$-$MgCu_2$ und $MgNi_2$-$MgZn_2$ (F. L. v. BERNUS und H. J. BODE). **17**, 315.
Tetraäthylammoniumpikrat, Äquivalentleitfähigkeit in Wasser-Äthanol-Gemischen (R. WHORTON und E. S. AMIS). **17**, 300.
Tetracen, Festkörperabsorptionsspektrum (H.-H. PERKAMPUS). **19**, 206.
Tetrachlorkohlenstoff, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 327.
—, Dipolmoment in Dioxan (W. STROHMEIER und K. MILTENBERGER). **17**, 278.
Tetramethyldithio-diphosphin, Schwingungsspektrum und Struktur (J. GOUBEAU, H. REINHARDT und D. BIANCHI). **12**, 387.
Tetramethyl-*p*-phenylendiamin, Photoionisation (H. RÜPPEL und H. T. WITT). **15**, 331.
Tetranitromethan, Hydrolyse in wäßriger Lösung durch ^{60}Co-Gammastrahlen (A. HENGLEIN und J. JASPERT). **12**, 324.
Tetraphenylcumulene, negative Ionen (G. J. HOIJTINK und P. H. VAN DER MEIJ). **20**, 1.
s-Tetrazin, Elektronenspektrum (N. MATAGA). **18**, 285.
Thalliumbromid, Photoleitfähigkeit (E. BRAUER und H. JAHNKE). **14**, 130.
Thallium-Indium-Legierungen, Druckabhängigkeit des *Kirkendall*-Effektes (D. HEITKAMP, W. JOST und K. WAGENER). **19**, 121.
Thermische Leitfähigkeit von festem Wasserstoff (R. W. HILL und B. SCHNEIDMESSER). **16**, 257.
— Zersetzung von Methylcyclobutan (M. N. DAS und W. D. WALTERS). **15**, 22.
Thermochromie. VI. Die Thermochromie adsorbierter Molekeln; Identität von Thermochromie und Piezochromie (G. KORTÜM, W. THEILACKER und G. SCHREYER). **11**, 182.
Thermodiffusion an Polyvinylacetat in Lösung (G. LANGHAMMER und H. FÖRSTER). **15**, 212.
Thermodiffusionspotential (R. HAASE). **11**, 385, 389.
Thermodynamik der Dolomitbildung (F. HALLA). **17**, 368.
— der Mischpolymerisate in Lösung. I. Löslichkeit der Mischpolymerisate (M. LAUTOUT und M. MAGAT). **16**, 292.
Thermodynamische Funktionen der Quellung von vernetzten Polystyrolsulfonsäureharzen (S. LAPANJE und D. DOLAR). **18**, 11.
— Theorie eines Stickstoffgenerators mit äußerem Tiefkühlverflüssiger (F. G. BRICKWEDDE). **16**, 171.
— Untersuchungen an flüssigen Blei-Zink-Legierungen (B. PREDEL). **20**, 150.
— — an dem System Aceton-*n*-Heptan und Aceton-*n*-Nonan (KL. SCHÄFER, W. RALL und F. C. WIRTH-LINDEMANN). **14**, 197.
Thermodynamisches Verhalten von Kunstharz-Kationenaustauschern bei der Wasseradsorption (G. DICKEL, H. DEGENHART, K. HAAS und J. W. HARTMANN). **20**, 121.
— — des Systems *Ar-Kr* (H. SCHMIDT). **20**, 363.
Thermoelektrizität (D. K. C. MACDONALD). **16**, 310.

Thermoketten, Untersuchungen an —. I. Theoretische Grundlagen (R. Haase). **11**, 379. — II. Ermittlung von konventionellen Überführungsentropien (R. Haase). **13**, 21. — III. Ergänzende Betrachtungen (R. Haase). **14**, 292.
Thiodiglykollsäure, Wasserstoff-Austausch in wäßrigen Lösungen von — (L. D. C. Bok und O. A. Swanepoel). **19**, 89.
Thioglykolsäure, Wasserstoff-Austausch in wäßrigen Lösungen von — (L. D. C. Bok und P. J. Steyn). **15**, 1.
Thioindigo, Absorptionsspektrum (G.-M. Schwab und E. Schneck). **18**, 213, 214.
Thionin, Ausbleichreaktion durch Fe^{++}-Ionen (J. Schlag). **20**, 53.
Thixotrope Suspensionen, Strukturviskosität (S. Peter und I. Stolle). **11**, 251.
Thymolblau, Dissoziationskonstante (H. Sadek und T. F. Tadros). **19**, 195.
Tieftemperaturforschung. XIX. Atom- und Elektronenwärme des Titans zwischen 13° und 273°K (Kl. Clusius und P. Franzosini). **16**, 194.
Tieftemperatur-Suszeptibilität eines Rubin-Einzelkristalls (H. L. Davis). **16**, 213.
— von synthetischem Rubin und anderen synthetischen Edelsteinen (J. G. Daunt und K. Brugger). **16**, 203.
Titan, Atom- und Elektronenwärme zwischen 13° und 273°K (Kl. Clusius und P. Franzosini). **16**, 194.
—, Normalentropie (Kl. Clusius und P. Frazosini). **16**, 200.
—, spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen (D. L. Burk, I. Estermann und S. A. Friedberg). **16**, 183.
—, Verzunderung in Wasserdampf (K. Löhberg und H.-W. Schleicher). **15**, 223.
Titannitrid, Oxydation (A. Münster und G. Schlamp). **13**, 59, 76.
Titantetrabromid, Bestimmung der Bildungsenthalpie (H. L. Schläfer und H. H. Schmidtke). **11**, 297.
Titantrichlorid, Disproportionierungsgleichgewicht (H. Hartmann und G. Rinck). **11**, 213.
Titan-Wasserstoff-System (G. A. Melkonian). **17**, 120.
p-Toluidin, Ionisationspotential (H. Hartmann und M. B. Svendsen). **11**, 21.
Toluol, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. Hartmann und R. Jaenicke). **19**, 327.
—, Ionisationspotential (H. Hartmann und M. B. Svendsen). **11**, 20.
—, Reaktion mit Schwefeldioxyd unter Einfluß von Gammastrahlen und 2 MeV-Elektronen (A. Henglein, H. Url und W. Hoffmeister). **18**, 26.
—, UV-Spektrum (H. J. Becher und S. Frick). **12**, 243.
Transportmessungen im Trennrohr (G. Dickel, K. H. Busen und W. Steiner). **17**, 1.
Trennpotential thermisch gesteuerter Gegenstrom-Gaszentrifugen (W. Groth und K. H. Welge). **19**, 1.
Trennrohr (Kl. Clusius, H. Schumacher und A. Fischer). **15**, 14.
—, Transportmessungen im — (G. Dickel, K. H. Busen und W. Steiner). **17**, 1.
Triäthanolamin, physikalisch-chemische Eigenschaften (K. Schwabe). **20**, 68.

Trichloracetonitril, Schwingungsspektrum (W. Zeil). **14**, 230.
Triisopropanolamin, physikalisch-chemische Eigenschaften (K. Schwabe). **20**, 68.
Trimethylboroxol, Schwingungsspektrum (J. Goubeau und D. Hummel). **20**, 26.
B-Trimethyl-N-triphenylborazol, UV-Spektrum (H. J. Becher und S. Frick). **12**, 244.
Trinitrobenzol, Reflexionsspektrum (G. Kortüm und W. Braun). **18**, 245.
Triphenylamin, Photoionisation (H. Rüppel und H. T. Witt). **15**, 327.
B-Triphenylborazol, UV-Spektrum (H. J. Becher und S. Frick). **12**, 246.
N-Triphenylborazol, UV-Spektrum (H. J. Becher und S. Frick). **12**, 244.
Triphenylen, Festkörperabsorptionsspektrum (H.-H. Perkampus). **19**, 206.
Triphenylmethanfarbstoffe, lichtelektrische Untersuchungen (W. Noddack, H. Meier und A. Haus). **20**, 233.
B-Triphenyl-N-trimethylborazol, UV-Spektrum (H. J. Becher und S. Frick). **12**, 246.
Triplettabsorptionsspektrum von Acridinorange (V. Zanker und H. Miehtke). **12**, 13.
Tris-Äthylendiamin-Chrom(III)-Komplexion, Aquotisierung in wäßriger, perchlorsaurer Lösung (H. L. Schläfer und O. Kling). **16**, 14.
Tris-Äthylendiamin-Chrom(III)-perchlorat, Änderung des Drehvermögens wäßriger Lösungen (H. L. Schläfer und H. Seidel). **16**, 1.
Tropylium-Verbindung des Platins (E. O. Fischer und H. P. Fritz). **17**, 132.

Überführungsentropie (R. Haase). **11**, 383; **13**, 21.
— der Elektronen (R. Haase). **13**, 25.
—, konventionelle, der Ionen (R. Haase). **13**, 27.
—, Konzentrationsabhängigkeit (R. Haase). **13**, 27.
Überführungswärme (R. Haase). **11**, 383; **13**, 24.
Überführungszahl (R. Haase). **11**, 383; **13**, 24
Übergangselemente Chrom bis Zink, *K*-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der — (Teil III) (Kl. Böke). **11**, 326.
Übergangsmetalle, Photochemie der Komplexverbindungen der — (H. L. Schläfer). **11**, 65.
Übertragungskonstante von Polystyrol (G. Henrici-Olivé, S. Olivé und G. V. Schulz). **20**, 176.
Übertragungskonstanten, Berücksichtigung veränderlicher Mittelwerte des Polymerisationsgrades bei der Bestimmung von — (G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé und S. Olivé). **19**, 125.
Übertragungsreaktion bei Polystyrol (G. Henrici-Olivé, S. Olivé und G. V. Schulz). **20**, 176.
Ultrarot siehe Infrarot.
Ultraschall, Zersetzung von Chloroform (A. Henglein und H. Mohrhauer). **18**, 43.
Ultraviolett-Absorptionsspektren von Komplexionen mit π-Elektronensystemen als Liganden. II. Quantenmechanische Modellbetrachtungen über das Termsystem des Pyridinmoleküls im Felde eines Zentralions (H. L. Schläfer und E. König). **19**, 265.

Ultraviolettspektren von phenylsubstituierten Borazolderivaten (H. J. Becher und S. Frick). **12**, 241.

— von Polyacrylnitril und seinen Verseifungsprodukten (H. Bayzer und J. Schurz). **13**, 30.

— von Vinyon N und seinen Verseifungsprodukten (H. Bayzer und J. Schurz). **13**, 223.

Umbelliferon-derivate, Dissoziationskonstanten (B. N. Mattoo). **12**, 232.

Umfällungsreaktionen, mikroskopische Beobachtung (G.-M. Schwab und Th. Skulididis). **14**, 76.

Umwegfaktor bei Diffusion in gequollenen Gelen (R. Schlögl und B. Stein). **13**, 111.

Ungesättigte Verbindungen, Einfluß von Methylgruppen auf die Ionisierungsspannung (H. Hartmann und M. B. Svendsen). **11**, 16.

Uranisotope, Anreicherung (W. Groth und K. H. Welge). **19**, 6.

Vanadin(III), Intensität der „dritten" Absorptionsbande (C. J. Ballhausen). **17**, 246.

Vanadin(III)-Komplexverbindungen, Spektren (C. J. Ballhausen). **11**, 205. — (H. Hartmann). **11**, 209. — (W. Low). **13**, 107.

Vanadin(II)-Vanadin(III)-Redoxreaktion, Inhibition durch adsorbierte Alkohole an Quecksilberelektroden (W. Lorenz und W. Müller). **18**, 141.

Verbindungen, aromatische, Absorptionsspektren (E. Döller, Th. Förster und H. Renner). **15**, 34.

—, —, Einfluß von Methylgruppen auf die Ionisierungsspannung (H. Hartmann und M. B. Svendsen). **11**, 16.

—, —, Elektronenspektren (N. Mataga). **18**, 291.

—, —, Festkörperabsorptionsspektren dünner Filme. I. Untersuchungsmethode und Anwendung auf Naphthalin und Anthracen (H.-H. Perkampus). **13**, 278. — II. Festkörperabsorptionsspektrum und Konstitution aromatischer Kohlenwasserstoffe (H.-H. Perkampus). **19**, 206.

—, organische, Einfluß auf die strahlenchemische Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch Röntgenstrahlen (S. Rösinger, R. Glocker und J. Goubeau). **13**, 1.

—, ungesättige, Einfluß von Methylgruppen auf die Ionisierungsspannung (H. Hartmann und M. B. Svedsen). **11**, 16.

Verbrennung von Kohlenoxyd an Silber, Palladium und deren Legierung (G.-M. Schwab und K. Gossner). **16**, 39.

Verdampfungsgleichgewichte im System Wasser-Butylglykol (G. Schneider und G. Wilhelm). **20**, 219.

Verformungen bei Oxydation und Reduktion von Kupfer (W. Jaenicke und S. Leistikow). **15**, 186.

Vernetzung von Polystyrol in Lösung durch Gammastrahlen (A. Henglein und Ch. Schneider). **18**, 56.

Verteilung kleinster Fremdsubstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung (N. Riehl). **14**, 361.

Verteilungskoeffizient von Phenol zwischen Wasser und Butylacetat (H. Röck und R. Rothe). **12**, 47.

Verzunderung von Titan in Wasserdampf, Kinetik (K. Löhberg und H.-W. Schleicher). **15**, 223.

Vibrationsproblem des pyramidalen XY_4-Moleküls (C. W. F. T. Pistorius). **17**, 292.

Vielelektronentheorie, Behandlung des Exzitons nach der — (H. Haken und W. Schottky). **16**, 218.

Vinyon N, UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an — und seinen Verseifungsprodukten (H. Bayzer und J. Schurz). **13**, 223.

Viskosimetrisches Verhalten von mit verschiedenen Säuren neutralisiertem Poly-N-Vinylimidazol (D. H. Gold und H. P. Gregor). **15**, 93.

Viskositätsmessungen mit Kapillarviskosimetern. I. Geometrische Unregelmäßigkeiten, Justierung im Schwerefeld, Gültigkeit der *Couette-Hagenbach*-Korrektur, Nachlauffehler (S. Peter und E. Wagner). **17**, 184. — II. Einfluß der Kapillarkräfte und der Änderung des hydrostatischen Druckes auf die Messung (S. Peter und E. Wagner). **17**, 199.

Wärme, spezifische, von Kupfer(I)-jodid (W. Jost, H. J. Oel und G. Schniedermann). **17**, 175.

—, —, von Silberjodid (W. Jost, H. J. Oel und G. Schniedermann). **17**, 175.

—, —, von Titan, Zirkonium und Hafnium bei tiefen Temperaturen (D. L. Burk, I. Estermann und S. A. Friedberg). **16**, 183.

Wärmeleitfähigkeit von Isotopen (R. Berman). **16**, 145.

Wasser, Berechnung der Schwingungsfrequenzen von koordinativ gebundenem — in elektrostatischen Komplexen (G. Sartori und C. Furlani). **15**, 336.

Wasseradsorption, thermodynamisches Verhalten von Kunstharz-Kationenaustauschern bei der — (G. Dickel, H. Degenhart, K. Haas und J. W. Hartmann). **20**, 121.

Wasser-Äthanol-Gemische, Äquivalentleitfähigkeit von Tetraäthylammoniumpikrat in — (R. Whorton und E. S. Amis). **17**, 300.

—, Gleichgewichtsmessungen bei Zusatz von Kaliumacetat im Bereich hoher Alkoholkonzentrationen (R. Klar und A. Sliwka). **15**, 207.

—, Oberflächenspannung (H. Hoffmann, H. Schoeneck und W. Wanninger). **11**, 59.

Wasser-Butylglykol, Verdampfungsgleichgewichte im System — (G. Schneider und G. Wilhelm). **20**, 219.

Wasser-Methanol-Gemische, Säurehydrolyse von Äthylacetat in — (H. Sadek und M. I. A. Latif). **17**, 21.

Wasserdampf, Verzunderung von Titan in — (K. Löhberg und H.-W. Schleicher). **15**, 223.

Wasserstoff, Änderung des elektrischen Widerstandes eines aufgedampften durchsichtigen Nickelfilms bei der Chemisorption von — (R. Suhrmann, G. Wedler und D. Schliephake). **12**, 128.

Wasserstoff, Chemisorption an aufgedampften Nickelfilmen (R. SUHRMANN, Y. MIZUSHIMA, A. HERMANN und G. WEDLER). **20**, 332.
—, — an dünnen aufgedampften Platinfilmen (R. SUHRMANN, G. WEDLER und H. GENTSCH). **17**, 350.
—, — an Metallen (T. TAKAISHI). **14**, 164.
—, thermische Leitfähigkeit von festem — (R. W. HILL und B. SCHNEIDMESSER). **16**, 257.
Wasserstoff-Austausch in wäßrigen Lösungen von Thiodiglykollsäure und Glutarsäure (L. D. C. BOK und O. A. SWANEPOEL). **19**, 89.
— in wäßrigen Thioglykolsäure-Lösungen (L. D. C. BOK und P. J. STEYN). **15**, 1.
Wasserstoffbindung und Protonisierungseffekte an den Elektronenspektren von Stickstoff-Heterocyclen (SH. MATAGA und N. MATAGA). **19**, 231.
Wasserstoffbrücken-Bildung von Acridon mit Essigsäure (H. KOKUBUN). **17**, 289.
Wasserstoff-Deuterium-Gleichgewicht, Katalyse durch Holzkohle (J. TURKEVICH und J. LAROCHE). **15**, 399.
Wasserstoffelektrodenreaktion, Mechanismus (J. HORIUTI). **15**, 162.
Wasserstoffperoxyd, katalytische Zersetzung (W. VIELSTICH). **15**, 417.
—, — — an *AlSb* (G.-M. SCHWAB und G. GREGER). **13**, 248.
—, — — an Quecksilber (W. C. GARDINER). **15**, 75.
Wechselfeld, Abstoßung ferromagnetischer Stoffe im magnetischen — (H. SUNDERMANN). **19**, 21.
Widerstand, elektrischer, eines aufgedampften durchsichtigen Nickelfilms; Änderung bei der Chemisorption von Wasserstoff (R. SUHRMANN, G. WELLER und D. SCHLIEPHAKE). **12**, 128.
Wismut-Blei, Mischungswärmen in dem flüssigen System — bei 475°C (F. E. WITTIG und F. HUBER). **18**, 330.
Wismut-Filme, Chemisorption von Sauerstoff an im Hochvakuum aufgedampften — (R. SUHRMANN, G. WEDLER und E.-A. DIERK). **18**, 255.
Wismut-Zinn, Mischungswärmen in dem flüssigen System — bei 475°C (F. E. WITTIG und F. HUBER). **18**, 330.
Wolframdrähte, Zersetzung von Alkylchloriden an heißen — (G.-M. SCHWAB, D. M. YOUNG und H. NOLLER). **18**, 181.

Xenonisotope, Anreicherung (W. GROTH und K. H. WELGE). **19**, 8.
Xylole, dielektrisches Verhalten im Strömungsfeld (H. HARTMANN und R. JAENICKE). **19**, 327.
—, Ionisationspotentiale (H. HARTMANN und M. B. SVENDSEN). **11**, 20.

Zähigkeit, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der — wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. III. KCl-, K_2SO_4-, $MgCl_2$-, $BeSO_4$- und $MgSO_4$-Lösungen (M. KAMINSKY). **12**, 206.
Zellulose-diacetat-monophthalat-Fraktionen, Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und polarographischer Maximaunterdrückung (I. RUSZNÁK, K. FUKKER und I. KRÁLIK). **17**, 61.

Zerfall von Chlorheptoxyd, Kinetik (R. V. Figini, E. Coloccia und H. J. Schumacher). **14**, 32.
— von Sulfurylchlorid (Z. G. Szabó und T. Bérces). **12**, 168.
Zerreiben von Zinksulfid und Zink-Cadmium-Sulfiden, Wirkung auf Struktur und Lumineszenz (M. A. Short und E. G. Steward). **13**, 298.
Zersetzung von Aceton, photochemische (H. D. Beckey und W. Groth). **20**, 307.
— von Alkylchloriden an heißen Wolframdrähten (G.-M. Schwab, D. M. Young und H. Noller). **18**, 181.
— von Ameisensäure an einigen Halbleiteroxyden (Z. G. Szabó, F. Solymosi und I. Batta). **17**, 125.
— von Ameisensäure an einem Nickel-Quarz-Katalysator (J. Fahrenfort und H. F. Hazebroek). **20**, 105.
— von Benzolsulfinsäure durch Gammastrahlen (A. Henglein, H. Url und W. Hoffmeister). **18**, 40.
— von Chloroform durch Gammastrahlen und durch Ultraschallwellen (A. Henglein und H. Mohrhauer). **18**, 43.
— von Distickstoffoxyd, Katalyse durch Nickeloxyd (A. Cimino, E. Molinari und G. Romeo). **16**, 107.
— von Methylcyclobutan (M. N. Das und W. D. Walters). **15**, 22.
— von Ozon, Kinetik (W. D. McGrath und R. G. W. Norrish). **15**, 254.
— von Wasserstoffperoxyd (W. C. Gardiner). **15**, 75. — (G.-M. Schwab und G. Greger). **13**, 248. — (W. Vielstich). **15**, 417.
*Ziegler*sches Katalysatorsystem $TiCl_4 + Al(CH_3)_2Cl$, Ultrarotspektroskopie der Komponenten (M. P. Groenewege). **18**, 147.
Zink, anodische Passivierung (W. Lorenz). **20**, 95.
—, Elektrokristallisation (W. Lorenz). **19**, 377.
Zink-Blei-Legierungen, thermodynamische Untersuchungen (B. Predel). **20**, 150.
Zink-Cadmium-Sulfide, Wirkung des Zerreibens auf Struktur und Lumineszenz (M. A. Short und E. G. Steward). **13**, 298.
Zink-Komplexe, *K*-Kanten-Feinstruktur (K. Böke). **11**, 326.
Zinksulfid, Wirkung des Zerreibens auf Struktur und Lumineszenz (M. A. Short und E. G. Steward). **13**, 298.
Zinn-tetraäthyl und -tetraphenyl, Untersuchung der Elektronen-Akzeptoreigenschaften (W. Strohmeier und K. Miltenberger). **17**, 274.
Zinntetrachlorid, Dipolmoment in Dioxan (W. Strohmeier und K. Miltenberger). **17**, 278.
Zinn-Wismut, Mischungswärmen in dem flüssigen System — bei 475°C (F. E. Wittig und F. Huber). **18**, 330.
Zirkonium, spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen (D. L. Burk, I. Estermann und S. A. Friedberg). **16**, 183.
Zustandsdiagramm Silberbromid-Kupfer(I)-bromid (J. Teltow). **18**, 134.
Zustandsumme und freie Enthalpie von *OH* (G. Baumann). **14**, 173.
— von zweiatomigen Molekülen (G. Baumann). **14**, 113.
Zweiatomige Moleküle, innere Zustandssumme bei hohen Temperaturen (G. Baumann). **14**, 113.
Zwischenmolekularer Protonenübergang im angeregten Zustand (H. Kokubun). **13**, 386.

Autorenregister zu Band 11—20

Jahreszahlen

1957: Band 11 bis 13. 1958: Band 14 bis 18. 1959: Band 19 und 20.

Åkerström, Å. siehe *Lindner, R.* **18**, 303.
Amis, E. S. siehe *Whorton, R.* **17**, 300.

Bafna, S. L. siehe *Bhale, V. M.* **12**, 298.
Ballhausen, C. J., The Intensity of the „third" V (III) Absorption Band. **17**, 246.
— Über die Spektren komplexer Vanadin(III)-Verbindungen. Ein Kommentar zu *H. Hartmann* und *C. Furlani*. **11**, 205.
Banderet, E. siehe *Bandow, F.* **18**, 201.
Bandow, F. und *Banderet, E.*, Die Änderung der Fluoreszenz durch Zugabe von Benzol (Benzoleffekt), untersucht an Acridinorange-Aluminiumoxyd. **18**, 201.
Bardeleben, J., Untersuchungen der Phasengrenze Germanium-Elektrolytlösung. **17**, 39.
Batta, I. siehe *Szabó, Z. G.* **17**, 125.
Baumann, G., Die innere Zustandssumme zweiatomiger Moleküle bei hohen Temperaturen. **14**, 113.
— Zustandssumme und freie Enthalpie von *OH*. **14**, 173.
Baxendale, J. H. und *Hughes, G.*, The X-Irradiation of Aqueous Methanol Solutions. Part I. Reactions in H_2O. **14**, 306. — Part II. Reaction in D_2O. **14**, 323.
Bayzer, H. und *Schurz, J.*, Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 3. UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an Polyacrylnitril und seinen Verseifungsprodukten. **13**, 30. — 4. UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an Vinyon *N* und seinen Verseifungsprodukten. **13**, 223.
Becher, H. J. und *Frick, S.*, Ultraviolettspektren einiger phenylsubstituierter Borazolderivate. **12**, 241.
Beck, F. siehe *Gerischer, H.* **13**, 389.
Beckey, H. D. und *Groth, W.*, Massenspektrometrische Untersuchung photochemischer Primärprozesse mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle. **20**, 307.
Behrendt, St., Gas Chromatography Detection by Labeling with Radioactive Reagents. **20**, 367.
Bérces, T. siehe *Szabó, Z. G.* **12**, 168.
Berman, R., Isotopes and Heat Conductivity. **16**, 145.
Bernstorff, K. siehe *Wolff, H.* **14**, 208.
Bernus, F. L. v. und *Bode, H. J.*, Magnetische Susceptibilitäten ternärer Magnesiumlegierungen. II. Untersuchung der Mischkristallreihen $MgNi_2$-$MgCu_2$ und $MgNi_2$-$MgZn_2$. **17**, 315.
Bhagwat, W. V. siehe *Bhale, V. M.* **12**, 298.

Bhale, V. M., *Bafna, S. L.* und *Bhagwat, W. V.*, Reaction of Malonic and Monoalkyl Malonic Acids with Iodine. **12**, 298.
Bianchi, D. siehe *Goubeau, J.* **12**, 387.
Biermann, W., Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Natriumchlorid. **20**, 274.
— und *Oel, H. J.*, Elektrische Leitfähigkeit und Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von *CuJ*, *CuBr* und ihren anomalen Mischkristallen. **17**, 163.
Biswas, A. B. siehe *Kuber. M. V.* **17**, 155.
Bleaney, B., Paramagnetic Resonance and Nuclear Alignment. **16**, 158.
Bode, H. J. siehe *Bernus, F. L. v.* **17**, 315.
Böke, K., Die *K*-Kanten-Feinstruktur von Komplexen der Übergangselemente von Chrom bis Zink (Teil III). **11**, 326.
Börsch-Supan, W. siehe *Bottenbruch, H.* **11**, 103.
Bok, L. D. C. und *Steyn, P. J.*, Hydrogen Exchange in Aqueous Solutions of Thioglycolic Acid. **15**, 1.
— und *Swanepoel, O. A.*, Hydrogen Exchange in Aqueous Solutions of Thiodiglycollic Acid and of Glutaric Acid. **19**, 89.
Bonhoeffer, K. F. siehe *Heusler, K. E.* **15**, 149.
Born, M., Sir Francis Simon, F.R.S. **16**, IX.
Bottenbruch, H. und *Börsch-Supan, W.*, Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 11. Mitteilung: Integration von reaktionskinetischen Differentialgleichungssystemen mit dem schwedischen elektronischen Rechenautomaten BESK. **11**, 103.
Bräuer, K. und *Strehlow, H.*, Der Einfluß der Korrosion auf das Elektrodenpotential von Alkaliamalgamelektroden. **17**, 336.
— — Die Normalpotentiale des Kaliums und Rubidiums in Methanol. **17**, 346.
Brauer, E. und *Jahnke, H.*, Die Photoleitfähigkeit des Thalliumbromids. **14**, 130.
Braun, W. siehe *Kortüm, G.* **18**, 242.
Breitschwerdt, K. und *Weller, A.*, Eine Blitzlichtapparatur zur Untersuchung schnell verlaufender protolytischer Reaktionen. **20**, 353.
Brickwedde, F. G., The Thermodynamic Theory of a Liquid Nitrogen Generator Using an External Refrigerator-Liquefier. **16**, 171.
Brugger, K. siehe *Daunt, J. G.* **16**, 203.
Bünzen, Kl. siehe *Juza, R.* **17**, 82.
Burk, D. L., *Estermann, I.* und *Friedberg, S. A.*, The Low Temperature Specific Heats of Titanium, Zirconium, and Hafnium. **16**, 183.
Buschbeck, C. siehe *Hartmann, H.* **11**, 120.
Busen, K. H. siehe *Dickel, G.* **17**, 1.
Butler, J. A. V. und *Shooter, K. V.*, The Physical Heterogeneity of Deoxyribonucleic Acid. **15**, 6.

Chakravarty, D. N. siehe *Funk, A. G.* **15**, 64.
Christensen, C. J. siehe *Funk, A. G.* **15**, 64.
Cimino, A., *Molinari, E.* und *Romeo, G.*, Magnetocatalytic Effects and Electric Anomalies at the Néel Point of Nickel Oxide. **16**, 101.
Clusius, K. und *Franzosini, P.*, Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. XIX. Die Atom- und Elektronenwärme des Titans zwischen 13° und 273°K. **16**, 194.

Clusius, K., *Schumacher, E.* und *Fischer, A.*, Das Trennrohr. XXI. Ein Lichtbogentrennrohr. **15**, 14.
Cocchi, M. und *Ferroni, E.*, Die verschiedenen Orientierungen von *NaBr* auf *PbS* und die Umwandlung von $NaBr \rightarrow NaBr \cdot 2H_2O$. **13**, 327.
Coloccia, E. siehe *Figini, R. V.* **14**, 32.
Cruse, K. siehe *Huber, R.* **12**, 273.
Czerlinski, G., *Diebler, H.* und *Eigen, M.*, Relaxationsuntersuchungen zur Kinetik der Metallkomplexbildung. **19**, 246.

Das, M. N. und *Walters, W. D.*, The Thermal Decomposition of Methylcyclobutane. **15**, 22.
Daunt, J. G. und *Brugger, K.*, The Magnetic Susceptibility of Synthetic Ruby and other Synthetic Gems at Liquid Helium Temperatures. **16**, 203.
Davies, M. und *Parsons, A. E.*, Infra-Red Spectrum and Structure of Acetamidine and the Acetamidinium Ion. **20**, 34.
Davis, H. I., Calculation of the Low-Temperature Magnetic Susceptibility o a Ruby Single Crystal. **16**, 213.
Degenhart, H. siehe *Dickel, G.* **20**, 121.
De Hemptinne, X. und *Jungers, J. C.*, Sur le mécanisme de l'hydrogénation électrochimique. **15**, 137.
Dickel, G., *Busen, K. H.* und *Steiner, W.*, Transportmessungen im Trennrohr. **17**, 1.
— *Degenhart, H.*, *Haas, K.* und *Hartmann, J. W.*, Über das thermodynamische Verhalten von Kunstharz-Kationenaustauschern bei der Wasseradsorption. **20**, 121.
Diebler, H. und *Eigen, M.*, Das Relaxationszeitspektrum der chemischen Gleichgewichtseinstellung in wäßrigen Lösungen von Berylliumsulfat. **20**, 299.
— siehe *Czerlinski, G.* **19**, 246.
Diener, H. und *Münster, A.*, Über die thermodynamischen Eigenschaften des Systems Nitrocellulose-Aceton. **13**, 202.
Dierk, E.-A. siehe *Suhrmann, R.* **18**, 255.
Döller, E., *Förster, T.* und *Renner, H.*, Regelmäßigkeiten in den Absorptionsspektren von Aryl-Alkaliamiden und anderen einfach substituierten Aromaten. **15**, 34.
Dolar, D. siehe *Lapanje, S.* **18**, 11.
Dondes, S. siehe *Harteck, P.* **15**, 103.
Dutka, F. siehe *Gál, D.* **17**, 44.

Eigen, M. siehe *Czerlinski, G.* **19**, 246.
— siehe *Diebler, H.* **20**, 299.
— siehe *Schödel, U.* **15**, 350.
Elamayem, M. S. A., *Halim, F. M. A.* und *Sadek, H.*, The Effect of Mannitol or Urea on Dilute Aqueous *HCl* Solutions. **14**, 156.
Enderlein, H. D. siehe *Joos, G.* **19**, 397.
Engan, S., The stability of some metal chelates of 7-iodo-8-quinolinol-5-sulphonic acid. I. The *Mg* chelate. **14**, 135.

Engell, H.-J. und *Stolica, N. D.*, Die Kinetik der Entstehung und des Wachstums von Lochfraßstellen auf passiven Eisenelektroden. **20**, 113.
Englert, G. siehe *Maier, W.* **12**, 123; **19**, 168.
Estermann, I. siehe *Burk, D. L.* **16**, 183.
Eyring, H. siehe *Funk, A. G.* **15**, 64.

Fahrenfort, J. und *Hazebroek, H. F.*, Infra-red Investigation of the Adsorption and Decomposition of Formic Acid on a Nickel/Silica Catalyst. **20**, 105.
Ferroni, E. siehe *Cocchi, M.* **13**, 327.
Figini, R. V., *Coloccia, E.* und *Schumacher, H. J.*, Die Kinetik des thermischen Zerfalls von gasförmigem Chlorheptoxyd. **14**, 32.
Fischer, A. siehe *Clusius, K.* **15**, 14.
Fischer, E. O. und *Fritz, H. P.*, Über eine Tropylium-Verbindung des Platins. **17**, 132.
— *Joos, G.* und *Vogg, E.*, Die *K*-Kantenfeinstruktur von aromatischen Komplexverbindungen der Eisenreihe. **18**, 80.
Fischer, W. A. und *Lorenz, G.*, Die Sauerstoffdruckabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften des Chrom(III)-oxydes. **18**, 308.
— siehe *Hoffmann, A.* **17**, 30.
— siehe *Lorenz, G.* **18**, 265.
Förster, H. siehe *Langhammer, G.* **15**, 212.
Förster, Th. siehe *Döller, E.* **15**, 34.
Franzosini, P. siehe *Clusius, K.* **16**, 194.
Freise, V., Zur Permselektivität und Semipermeabilität der Kupferferrocyanidmembran. **15**, 48.
Frick, S. siehe *Becher, H. J.* **12**, 241.
Friedberg, S. A. siehe *Burk, D. L.* **16**, 183.
Fritz, H. P. siehe *Fischer, E. O.* **17**, 132.
Fukker, K. siehe *Rusznák, I.* **17**, 56, 61.
Funk, A. G., *Chakravarty, D. N.*, *Eyring, H.* und *Christensen, C. J.*, Strain Electrometry, Corrosion and Catalysis. III. The Iron Electrode. **15**, 64.

Gál, D., *Dutka, F.*, *Guczi, L.*, *Kende, I.* und *Koch, M.*, Untersuchungen organischer Reaktionsfähigkeit mit Hilfe von radioaktiven Isotopen. **17**, 44.
Ganssauge, E. siehe *Hückel, E.* **12**, 110.
Gardiner, W. C., Über die Instabilitätserscheinungen bei der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds an Quecksilber. **15**, 75.
Gemant, A., Deionization of Hydrocarbons by Contact with Metals. **17**, 68.
— Metal-Complex Ions in Hydrocarbons. **12**, 96.
Gentsch, H. siehe *Suhrmann, R.* **17**, 350.
Gerharz, R., Die Ermittlung von Brechzahlen und Dielektrizitätskonstanten aus Laufzeitmessungen. **12**, 286.
Gerischer, H. und *Beck, F.*, Über die Auflösung von *n*- und *p*-Germanium in wäßriger Elektrolytlösung unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln. **13**, 389.
— und *Käppel, M.*, Redoxvorgänge an Elektroden in Gegenwart von Chromsäure. **20**, 83.

Gerischer, H. und *Krause, M.*, Die Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen des flüssigen und festen Quecksilbers. **14**, 184.
Gliemann, G. siehe *Hartmann, H.* **15**, 108; **19**, 29.
Glock, E., Kinetische Untersuchungen der Reaktion zwischen einem Kornpulver und einem Gas am System CaC_2 und N_2. **13**, 368.
Glocker, R., *Messner, D.* und *Rösinger, S.*, Messung der absoluten Eisen(III)-Ausbeute von wäßrigen Eisen(II)-Sulfatlösungen bei Einwirkung von Röntgen- und Elektronenstrahlen. **13**, 129.
— siehe *Rösinger, S.* **13**, 1.
Göhr, H. und *Lange, E.*, Über Potentialverläufe in anodisch erzeugten Oxydschichten auf Silber. **17**, 100.
Götz, K. G. und *Heckmann, K.*, Mizellform und Struktur mizellarer Phasen. Leitfähigkeitsanisotropie strömender Seifenlösungen II. **20**, 42.
Gold, D. H. und *Gregor, H. P.*, Potentiometric, Conductometric and Viscometric behavior of Poly-N-Vinylimidazole Neutralized with different Acids. **15**, 93.
Gossner, K. siehe *Schwab, G.-M.* **16**, 39.
Goubeau, J. und *Hummel, D.*, Die Schwingungsspektren verschiedener Borsauerstoffverbindungen. **20**, 15.
— und *Mitschelen, H.*, Das Schwingungsspektrum von $BF_3 \cdot NH_3$. **14**, 61.
— *Reinhardt, H.* und *Bianchi, D.*, Das Schwingungsspektrum und die Struktur des Tetramethyldithio-diphosphins. **12**, 387.
— und *Schulz, P.*, Das *Raman*-Spektrum der Dichlorphosphorsäure und ihres Phenylesters. **14**, 49.
— siehe *Rösinger, S.* **13**, 1.
— siehe *Ulmschneider, D.* **14**, 56.
Graf, L. und *Klatte, H.*, Über das interkristalline Eindringen von Quecksilber in Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink-Mischkristalle in Abhängigkeit von der Mischkristall-Konzentration. **11**, 342.
Graichen, W. siehe *Schwabe, K.* **20**, 68.
Greger, G. siehe *Schwab, G.-M.* **13**, 248; **15**, 363.
Gregor, H. P. siehe *Gold, D. H.* **15**, 93.
Grein, F., Füllkörperkolonnen extremer Trennleistung. **14**, 381.
Greinacher, H., Über das Fließen in kapillaren Räumen. **19**, 101.
Grewer, Th. und *Wagner, H. Gg.*, Die Reaktionszone in Flammen. **20**, 371.
Grjotheim, K., On the Electrochemical Series of Metals in the Eutectic Melt of Sodium- and Potassium-Fluorides. **11**, 150.
Groenewege, M. P., An I.R. Spectroscopic Study of the Components of the *Ziegler* Catalyst System $TiCl_4 + Al(CH_3)_2Cl$. **18**, 147.
Groth, W. und *Welge, K. H.*, Über das Trennpotential thermisch gesteuerter Gegenstrom-Gaszentrifugen. **19**, 1.
— siehe *Beckey, H. D.* **20**, 307.
Grover, K. C. und *Mehrotra, R. C.*, Mechanismus of Oxidation Reactions of Bromine. I. A Kinetic Study of the Reaction between Glucose and Alkaline Bromine. **14**, 345. — II. Kinetics of the Reaction between Bromine and Ammonia. **14**, 357. — III. A Kinetic Study of the Reaction between formic Acid and Bromine. **18**, 401.
Gupta, C. M. siehe *Saxena, R. S.* **19**, 94.

Haarhoff, P. C. siehe *Pistorius, C. W. F. T.* **19**, 202.
Haas, K. siehe *Dickel, G.* **20**, 121.
Haase, R., Über den Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes, II. **12**, 1.
— Untersuchungen an Thermoketten. I. Theoretische Grundlagen. **11**, 379. — II. Ermittlung von konventionellen Überführungsentropien. **13**, 21. — III. Ergänzende Betrachtungen. **14**, 292.
Hässler, A. siehe *Noller, H.* **11**, 267.
Haken, H. und *Schottky, W.*, Die Behandlung des Exzitons nach der Vielelektronentheorie. **16**, 218.
Halfawy, M., Crystal Growth of Silver during Electrodeposition on copper Substrates. **11**, 196.
— und *Senftle, F. E.*, Adsorption of Radionuclides on Minerals for Ore Benefication Purposes. **12**, 196.
Halim, F. M. A. siehe *Elamayem, M. S. A.* **14**, 156.
Halla, F., Zur Thermodynamik der Dolomitbildung, I. Eine Revision. **17**, 368.
Hampel, B., Über die Herkunft der Bande bei 1700 cm^{-1} in den Infrarotspektren von Propargylverbindungen. **13**, 123.
Harteck, P. und *Dondes, S.*, Chemische Reaktionen im Reaktor. **15**, 103.
Hartmann, H., Modellbetrachtungen zum Problem der Kondensation in der statistischen Theorie der Materie. **20**, 143.
— Stellungnahme zu dem Kommentar von *C. J. Ballhausen*. **11**, 209.
— und *Buschbeck, Ch.*, Lichtabsorption und magnetisches Verhalten von Komplexverbindungen des *Ru*(III). **11**, 120.
— und *Gliemann, G.*, Absolutberechnung der Normalfrequenzen von CH_4, CD_4 und NH_4^+. **15**, 108.
— — Berechnung der Bindungsverhältnisse von CH_3^-, NH_3 und OH_3^+. **19**, 29.
— und *Ilse, W.*, Das eingeschränkte Fermigas. 1. Teil: Das ideale Gas. **11**, 337.
— und *Jaenicke, R.*, Über das dielektrische Analogon der Strömungsdoppelbrechung. III. Das dielektrische Verhalten unpolarer Flüssigkeiten im Strömungsfeld. **19**, 327. — IV. Das dielektrische Verhalten polar-unpolarer Systeme im Strömungsfeld. **19**, 348.
— und *Rinck, G.*, Das Disproportionierungsgleichgewicht des Titanchlorids. **11**, 213.
— und *Schmidt, H.-J.*, Über Adsorptionsspektren komplexer Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns. **11**, 234.
— und *Schmidtke, H.-H.*, Die Spinbahnwechselwirkung in der elektrostatischen Theorie der Komplexverbindungen mit einer Anwendung am Chrom-Dublett. **19**, 43.
— und *Svendsen, M. B.*, Der Einfluß von Methylgruppen auf die Ionisierungsspannung aromatischer und ungesättigter Verbindungen. **11**, 16.
Hartmann, J. W. siehe *Dickel, G.* **20**, 121.
Haus, A. siehe *Noddack, W.* **20**, 233.
Hayes, K. E. und *Taylor, H. S.*, The Hydrogenation of Cyclopropane over Iron Catalysts with and without the Addition of Potash. **15**, 127.
Hazebroek, H. F. siehe *Fahrenfort, J.* **20**, 105.
Heckmann, K. siehe *Götz, K. G.* **20**, 42.

Heitkamp, D., Jost, W. und *Wagener, K.*, Die Druckabhängigkeit des *Kirkendall*-Effektes am System *In-Tl*. **19**, 121.
Hellweg, U., Ultrarotspektroskopische Untersuchungen in Aceton-Chloroform-Gemischen. **14**, 378.
Henglein, A. und *Jaspert, J.*, Die Hydrolyse des Tetranitromethans in wäßriger Lösung durch ^{60}Co-Gamma-Strahlen. **12**, 324.
— und *Mohrhauer, H.*, Die Zersetzung des Chloroforms durch Gamma-Strahlen und durch Ultraschallwellen. **18**, 43.
— und *Schneider, Ch.*, Abbau und Vernetzung des Polystyrols in Lösung durch ^{60}Co-Gamma-Strahlen. **18**, 56.
— — Die γ-Strahlenchemie des Polyisobutylens in Lösung. **19**, 367.
— — und *Schnabel, W.*, Der Abbau des Polymethacrylesters in Lösung durch ^{60}Co-Gamma-Strahlen: Beschleunigende und verzögernde Wirkung einiger Lösungsmittel und gelöster Stoffe. **12**, 339.
— *Url, H.* und *Hoffmeister, W.*, Die Reaktion des Schwefeldioxyds mit Kohlenwasserstoffen unter Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen und 2 MeV-Elektronen. **18**, 26.
Henrici-Olivé, G., Olivé, S. und *Schulz, G. V.*, Selbstverzweigung und Übertragungsreaktion am Polymeren bei Polystrol. **20**, 176.
— siehe *Schulz, G. V.* **19**, 125.
Hepp, H., Die Oxydation von feinverteilten Eisenpulvern bei 30°C unter besonderer Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche. **13**, 40.
Hermann, A. siehe *Suhrmann, R.* **20**, 332.
Hess, W. siehe *Kortüm, G.* **19**, 142.
Heusler, K. E., Weil, K. G. und *Bonhoeffer, K. F.*, Die Bedeutung des *Flade*-Potentials für die Passivität des Eisens in alkalischen Lösungen. **15**, 149.
Hildebrand, J. H., Entropy of Solution. **16**, 245.
Hill, R. W. und *Schneidmesser, B.*, The Thermal Conductivity of Solid Hydrogen. **16**, 257.
Hoffmann, A. und *Fischer, W. A.*, Die Fehlordnung der ternären Fluoritphasen CaO-ZrO_2-Fe_2O_3 und CaO-ZrO_2-$FeO_{1,07}$. **17**, 30.
Hoffmann, W., Schoeneck, H. und *Wanninger, W.*, Die Oberflächenspannung aräometrischer Prüfungsflüssigkeiten im Temperaturbereich von 15° bis 25°C. **11**, 56.
Hoffmeister, W. siehe *Henglein, A.* **18**, 26.
Hoijtink, G. J. und *Van der Meij, P. H.*, Mono- and di-negative ions of 1,n-diphenylpolyenes and tetraphenylcumulenes. **20**, 1.
Horiuti, J., General Theorem on the Relation between Rate Constants and the Equilibrium Constant. **12**, 321.
— Mechanismus der Wasserstoffelektrodenreaktion. **15**, 162.
— und *Nakamura, T.*, Stoichiometric Number and the Theory of Steady Reaction. **11**, 358.
Huber, F. siehe *Wittig, F. E.* **18**, 330.
Huber, R. und *Cruse, K.*, Zur Arbeitsweise von Hochfrequenztitrimetern mit Topfzellen. Versuche an einem Gerät für 415 MHz. **12**, 273.
Hückel, E. und *Ganssauge, E.*, Über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten. **12**, 110.

Hughes, G. siehe *Baxendale, J. H.* **14**, 306, 323.
Hummel, D. siehe *Goubeau, J.* **20**, 15.
Hutchinson, E. und *Winslow, L.*, The Electromotive Force of Cells Containing Dodecyl Ammonium Chloride. **11**, 165.

Ilse, W. siehe *Hartmann, H.* **11**, 337.

Jaenicke, R., Über das dielektrische Analogon der Strömungsdoppelbrechung II. Eine Apparatur zur Untersuchung des dielektrischen Verhaltens strömender Flüssigkeiten. **19**, 315.
Jaenicke, W. und *Leistikow, S.*, Mechanische Spannungen bei der Bildung von Oxydschichten. I. Oxydation von Kupfer. **15**, 175.
— siehe *Hartmann, H.* **19**, 327, 348.
Jahnke, H. siehe *Brauer, E.* **14**, 130.
Jaspert, J. siehe *Henglein, A.* **12**, 324.
Jones, G. O., The Solidified Inert Gases as Model Substances. **16**, 267.
Joos, G., *Enderlein, H. D.* und *Schädlich, H.*, Zur Kenntnis der rhythmischen Fällungen. **19**, 397.
— und *Peter, K. H.*, Die *K*-Kantenabsorption von Komplexverbindungen in verschiedenen Aggregatzuständen. **18**, 74.
— siehe *Fischer, E. O.* **18**, 80.
Jost, W., *Martinengo, A.* und *Wagner, H. Gg.*, Untersuchung der Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen. **14**, 375.
— und *Oel, H. J.*, Diffusion in mehrphasigen eindimensionalen Systemen. **13**, 265.
— — und *Schniedermann, G.*, Die spezifischen Wärmen von Silber- und Kupfer(I)-jodid. **17**, 175.
— und *Salmuth, S. Frhr. v.*, Die Phasenverhältnisse im System *AgBr-CuBr*. **16**, 277.
— siehe *Heitkamp, D.* **19**, 121.
— siehe *Weiss, K.* **15**, 429.
Jungers, J. C. siehe *De Hemptinne, X.* **15**, 137.
Just, Th. und *Wagner, H.-G.*, Die Reaktionszone in Gasdetonationen. I. **13**, 241.
— — Reaktionszone von Knallgasdetonationen. II. **19**, 250.
Juza, R. und *Bünzen, K.* Untersuchungen über das System Calciumcarbid/Calciumsulfid. **17**, 82.

Käppel, M. siehe *Gerischer, H.* **20**, 83.
Kaesche-Krischer, B. und *Zehr, J.*, Untersuchungen an Staub/Luft-Flammen. **14**, 384.
Kahlweit, M., Über die Anwendung von Salzbrücken bei elektrochemischen Messungen. **15**, 196.
Kaminsky, M., Experimentelle Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. III. Mitteilung: *KCl*-, K_2SO_4-, $MgCl_2$-, $BeSO_4$-Lösungen. **12**, 206.
Kamke, D. und *Kümmerle, K.*, Betrachtungen zur *Bibbs-Duhem*schen Gleichung. Auswertung experimenteller Daten binärer Systeme. **16**, 85.

Kapoor, R. C., Cystine-Glutathione Exchange Reaction at 50°. **17**, 220.
Karger, W., Über ein kontinuierliches Meßverfahren zur Messung des *Kirkendall*-Effekts in Metallen. **12**, 8.
— Über ein Meßverfahren zur kontinuierlichen Beobachtung von Diffusionsvorgängen in festen Körpern. **14**, 88.
Kasper, K., Untersuchungen über Viskositätsabhängigkeit und Löschung der Fluoreszenz des Pyrens. **12**, 52.
Kende, I. siehe *Gál, D.* **17**, 44.
Klar, R. und *Sliwka, A.*, Zur Gleichgewichtsmessung von Äthanol-Wasser-Gemischen bei Zusatz von Kaliumacetat im Bereich hoher Alkoholkonzentrationen. **15**, 207.
Klatte, H. siehe *Graf, L.* **11**, 342.
Kling, O. siehe *Schläfer, H. L.* **16**, 14.
Knappwost, A., Die Bestimmung der Mindestgröße spontan magnetisierter Bereiche des Kobalts aus ihrem Paramagnetismus. **12**, 30.
Koch, M. siehe *Gál, D.* **17**, 44.
Kodama, M. siehe *Tanaka, N.* **14**, 141.
Köhnlein, E. siehe *Martin, H.* **17**, 375.
König, E. siehe *Schläfer, H. L.* **19**, 265.
Kokubun, H., Der Einfluß polarer Moleküle auf die Elektronenspektren von Acridon. **17**, 281.
— Zwischenmolekularer Protonenübergang im angeregten Zustand. **13**, 386.
Kollrack, R. siehe *Schläfer, H. L.* **18**, 348.
Kortüm, G. und *Braun, W.*, Reflexionserscheinungen an adsorbierten Molekülverbindungen. **18**, 242.
— und *Hess, W.*, Eine lichtelektrische Nullmethode zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren. **19**, 142.
— *Theilacker, W.* und *Schreyer, G.*, Zur Frage der Thermochromie. VI. Mitteilung: Die Thermochromie adsorbierter Molekeln; Identität von Thermochromie und Piezochromie, **11**, 182.
— und *Vogel, J.*, Die Theorie der diffusen Reflexion von Licht an pulverförmigen Stoffen. **18**, 110.
— — Über reguläre und diffuse Reflexion an Pulvern und ihre Abhängigkeit von der Korngröße. **18**, 230.
Koschel, D. und *Schlögl, R.*, Über das elastisch-plastische Verhalten eines Kationenaustauschers. **11**, 137.
Králik, I. siehe *Rusznák, I.* **17**, 56, 61.
Krause, M. siehe *Gerischer, H.* **14**, 184.
Krawczynski, St. siehe *Schwab, G.-M.* **15**, 363.
Kresze, G. siehe *Schrader, B.* **12**, 132.
Kröger, C. und *Weisgerber, P.*, Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Natrium-Silikatschmelzen. **18**, 90.
Krogh-Moe, J., An X-Ray Investigation of Lead Silicate Glass. **18**, 223.
Krüger, G. siehe *Suhrmann, R.* **16**, 132.
Krull, W. siehe *Ueberreiter, K.* **12**, 303.
Kuber, M. V., Kulkarni, S. B. und *Biswas, A. B.*, On the Phase Equilibria of *p,p'-DDT* in Binary Systems. **17**, 155.

Kümmerle, K. siehe *Kamke, D.* **16**, 85.
Kulkarni, S. B. siehe *Kuber, M. V.* **17**, 155.
Kurti, N., The Absolute Temperature Scale at Low Temperatures. **16**, 281.

Lange, E. siehe *Göhr, H.* **17**, 100.
Langhammer, G. und *Förster, H.*, Einige Messungen zur Thermodiffusion an Polyvinylacetat in Lösung — Entmischungskoeffizienten des Polyvinylacetats. **15**, 212.
Lapanje, S. und *Dolar, D.*, Thermodynamic Functions of Swelling of Cross-Linked Polystyrenesulphonic Acid Resins. I. Resins in the Hydrogen State. **18**, 11.
Laroche, J. siehe *Turkevich, J*, **15**, 399.
Latif, M. I. A. siehe *Sadek, H.* **17**, 21.
Lautout, M. und *Magat, M.*, Contribution à la thermodynamique des copolymères en solution. I. Solubilité des copolymères. **16**, 292.
Leistikow, S. siehe *Jaenicke, W.* **15**, 175.
Lindner, R. und *Åkerström, A.*, Diffusion von *Ni*-63 in Nickelspinellen. **18**, 303.
Lingelbach, R., Magnetische Untersuchungen an Chrom und Chrom-Mischkristallen. **14**, 1.
Linhard, M. und *Weigel, M.*, Über Komplexverbindungen XXII. Lichtabsorption von Halogeno-pentammin-*Co*(III)-komplexen im Rot und nahen U.R. **11**, 308.
— siehe *Siebert, H.* **11**, 318.
Löhberg, K. und *Schleicher, H.-W.*, Untersuchungen zur Kinetik der Verzunderung von Titan in Wasserdampf unter Anwendung einer neuen volumetrischen Methode. **15**, 223.
London, H., The Difference in the Molekular Volume of Isotopes. **16**, 302.
Lorenz, G. und *Fischer, W. A.*, Der Leitungsmechanismus im Chrom(III)-oxyd bei hohen Temperaturen. **18**, 265.
— siehe *Fischer, W. A.* **18**, 308.
Lorenz, W., Impedanzmessungen zum Mechanismus der Elektrokristallisation von Silber. **17**, 136.
— Impedanzspektrum einer Kristallisationselektrode. Mechanismus der Elektrokristallisation von Silber, Kupfer, Blei und Zink. **19**, 37
— Keimbildung in übersättigter Salzlösung bei der anodischen Passivierung von Cadmium, Zink und Blei. **20**, 95.
— Zweidimensionale Assoziation adsorbierter Alkohole an Quecksilberelektroden. **18**, 1.
— und *Mühlberg, H.*, Adsorption von Jod aus Jodid-Trijodid-Lösung an Platin **17**, 129.
— und *Müller, W.*, Inhibition der V^{2+}/V^{3+}-Redoxreaktion an Quecksilberelektroden durch adsorbierte Alkohole. **18**, 141.
Low, W., A Note Regarding the Spectrum of V^{3+} Complexes in Octahedral Fields. **13**, 107.
Lüttke, W. siehe *Mutter, R.* **19**, 83.

MacDonald, D. K. C., Some Remarks on Thermoelectricity. **16**, 310.
Magat, M. siehe *Lautout, M.* **16**, 292.
Maier, W. und *Englert, G.*, Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Substanzen mit kristallin-flüssigen Phasen. **12**, 123; **19**, 168.
— und *Meier, G.*, Die dielektrischen Suszeptibilitäten der normalflüssigen und der kristallin-flüssigen Phasen zweier Azobenzolderivate. **13**, 251.
Martin, H. und *Köhnlein, E.*, Die Reaktion des Chlordioxyds mit Nitrosylchlorid in der Gasphase. **17**, 375.
Martinengo, A., Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Umsetzung von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen nach adiabatischer Kompression. **18**, 281.
— und *Wagner, H. Gg.*, Untersuchungen der Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen durch adiabatische Verdichtung. I. Teil: Untersuchungsmethode. **20**, 206.
— siehe *Jost, W.* **14**, 375.
Mataga, N., A Theory of the Electronic Spectra of Nitrogen Heterocycles: Azanaphthalenes and Azaanthracenes. **18**, 285.
— und *Nishimoto, K.*, Electronic Structure and Spectra of Nitrogen Heterocycles. **13**, 140.
— siehe *Mataga, Sh.* **19**, 231.
— siehe *Nishimoto, K.* **12**, 335.
Mataga, Sh. und *Mataga, N.*, Hydrogen Bonding and Protonation Effects on the Electronic Spectra of Nitrogen Heterocycles: Pyridine. **19**, 231.
Matejec, R. siehe *Suhrmann, R.* **14**, 246, 263.
Mattoo, B. N., Dissociation Constants of Umbelliferones. **12**, 232.
— Stability of Metal Complexes in Solution. I. A Spectrophotometric Study and its Application to Ferric-Sulphosalicylic Acid Complexes. **13**, 316. — II. A Potentiometric Study and its Application to Ferric-Sulphosalicylic Acid Complexes. **16**, 64. — III. Ion Association in Ferric Sulphate and Nitrate Solutions at low *Fe III* Concentration. **19**, 156.
McGrath, W. D. und *Norrish, R. G. W.*, The Study of Energy Transfer and Energy Distributions in Fast Chemical Reactions by Flash Photolysis and Kinetic Spectroscopy. **15**, 245.
Mecke, R. siehe *Mutter, R.* **19**, 83.
Mehrotra, R. C. siehe *Grover, K. C.* **14**, 345; 357; **18**, 401.
Meier, G. siehe *Maier, W.* **13**, 251.
Meier, H. siehe *Noddack, W.* **20**, 233.
Melkonian, G. A., Beitrag zum System Titan-Wasserstoff. **17**, 120.
Mendelssohn, K., Superconductivity and Superfluidity. **16**, 322.
Messner, D. siehe *Glocker, R.* **13**, 129.
Meyer, L., Some Remarks about Physical Adsorption. **16**, 331.
Meyer-Jungnick, W., Thermodynamische Untersuchung des Systems Quecksilber-Cadmium nach der Umlaufmethode. **13**, 184.
Miethke, E. und *Zanker, V.*, Lumineszenzmessungen an verschiedenen Acridinorange-Derivaten. **18**, 375.
— siehe *Zanker, V.* **12**, 13.

Miller, G. H., Pritchard, G. O. und *Steacie, E. W. R.*, The Photolysis of Perfluoro Di-N-Propyl Ketone. **15**, 262.
Miltenberger, K. siehe *Strohmeier, W.* **17**, 274.
Mitschelen, H. siehe *Goubeau, J.* **14**, 61.
Mizushima, Y. siehe *Suhrmann, R.* **20**, 332.
Moeller, A. und *Witte, H.*, Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Susceptibilität von Legierungen des Systems $MgCu_2$-$MgZn_2$. **18**, 130.
Moelwyn-Hughes, E. A., Considerations on the harmonic oscillator model of monatomic solids. **15**, 270.
Mohrhauer, H. siehe *Henglein, A.* **18**, 43.
Molinari, E. siehe *Cimino, A.* **16**, 101.
Moraw, R. siehe *Witt, H. T.* **12**, 393; **13**, 113, 119; **14**, 127; **20**, 193, 253, 283.
Mossmann, R. A. siehe *Schmidt, P. F.* **11**, 273.
Mühlberg, H. siehe *Lorenz, W.* **17**, 129.
Müller, A. siehe *Witt, H. T.* **13**, 113; **14**, 127; **20**, 193.
Müller, W. siehe *Lorenz, W.* **18**, 141.
Münster, A. und *Sagel, K.*, Entmischungskurve und kritischer Punkt des Systems Gold—Nickel. **14**, 296.
— — Über die Röntgenographische Bestimmung der Nahordnung in binären Legierungen. **12**, 145.
— und *Schlamp, G.*, Über die Oxydation des Titannitrids. I. Die Kinetik der Oxydation. **13**, 59. — II. Der Mechanismus der Oxydation. **13**, 76.
— siehe *Diener, H.* **13**, 202.
Murayama, T. siehe *Tanaka, N.* **11**, 366; **14**, 370.
Mutter, R., *Mecke, R.* und *Lüttke, W.*, Über ein neues Infrarot-Absorptionsspektrum des Eises. **19**, 83.

Nachod, F. C. siehe *Steck, E. A.* **15**, 372.
Nakamura, T. siehe *Horiuti, J.* **11**, 358.
Nerdel, F. siehe *Schrader, B.* **12**, 132.
Nishimoto, K. und *Mataga, N.*, Electronic Structure and Spectra of Some Nitrogen Heterocycles. **12**, 335.
— siehe *Mataga, N.* **13**, 140.
Noddack, W., *Meier, H.* und *Haus, A.*, Über lichtelektrische Untersuchungen an Triphenylmethanfarbstoffen. **20**, 233.
Nölting, J., Die Selbstdiffusion der Anionen im Silberjodid und Kupfer(I)-jodid. **19**, 118.
Noller, H. und *Hässler, A.*, Diffusionseinflüsse bei der Katalyse mit Ionenaustauschern. **11**, 267.
— und *Wolff, H.*, Über ein Temperaturmaximum der Geschwindigkeit bei der Addition von *HCl* an Propylen und Äthylen.
— siehe *Schwab, G.-M.* **18**, 181.
Norrish, R. G. W. siehe *McGrath, W. D.* **15**, 245.

Oel, H. J., Diffusion durch Membranen. **15**, 280.
— Diffusion von Ionen und Elektronen II. **12**, 264.

Oel, H. J., siehe *Biermann, W.* **17**, 163.
— siehe *Jost, W.* **13**, 265; **17**, 175.
— siehe *Weiss, K.* **15**, 429.
Olivé, S. siehe *Henrici-Olivé, G.* **20**, 176.
— siehe *Schulz, G. V.* **19**, 125.

Parsons, A. E. siehe *Davies, M.* **20**, 34.
Penzkofer, J. siehe *Schwab, G.-M.* **15**, 363.
Perkampus, H.-H., Die Festkörperabsorptionsspektren dünner Filme aromatischer Verbindungen. I. Untersuchungsmethode und Beispiel ihrer Anwendung auf Naphthalin und Anthracen. **13**, 278. — II. Festkörperabsorptionsspektrum und Konstitution aromatischer Kohlenwasserstoffe. **19**, 206.
Peter, K. H. siehe *Joos, G.* **18**, 74.
Peter, S. und *Stolle, I.*, Die Strukturviskosität thixotroper Suspensionen, insbesondere Bentonitsuspensionen. **11**, 251.
— und *Wagner, E.*, Zur Methodik genauer Viskositätsmessungen mit Kapillarviskosimetern. I. (Geometrische Unregelmäßigkeiten, Justierung im Schwerefeld, Gültigkeit der *Couette-Hagenbach*-Korrektur, Nachlauffehler.) **17**, 184. — II. (Einfluß der Kapillarkräfte und der Änderung des hydrostatischen Druckes auf die Messung.) **17**, 199.
Petzold, J., Ein Modell zur Dissoziation zweiatomiger Moleküle. **12**, 77.
Pillai, M. G. K. siehe *Venkateswarlu, K.* **18**, 391, 396.
Pistorius, C. W. F. T., Comments on an article by *Venkateswarlu* and *Sundaram.* **18**, 133.
— Potential Field and Force Constants of the Plane Square X_4 Molecule. **16**, 126.
— The Classical Vibration Problem for the Pyramidal XY_4 Molecule. **17**, 292.
— und *Haarhoff, P. C.*, The Harmonic Potential Constants of OsO_4 and some Tetrahedral Halides. **19**, 202.
Polanyi, M., On Biassed Coins and Related Problems. **15**, 290.
Predel, B., Thermodynamische Untersuchungen an flüssigen Blei-Zink-Legierungen. **20**, 150.
Pritchard, G. W. siehe *Miller, G. H.* **15**, 262.
Pryce, M. H. L., Saturation Effects in Paramagnertism. **16**, 339.

Rabel, W. siehe *Ueberreiter, K.* **13**, 95.
Rall, W. siehe *Schäfer, Kl.* **14**, 197.
Rao, P. S., Delayed Reactions in the Reduction of Mercuric Chloride after Irradiation. **19**, 226.
Rau, M. siehe *Schwab, G.-M.* **17**, 257.
Reichardt, W. und *Varjú, D.*, Eine Inversionsphase der phototropischen Reaktion (Experimente an dem Pilz Phycomyces blakesleeanus). **15**, 297.
Reinhardt, H. siehe *Goubeau, J.* **12**, 387.
Renner, H. siehe *Döller, E.* **15**, 34.
Richter, G., Über das Verhalten seifenbeladener Ionenaustauscher. **12**, 247.
— und *Woermann, D.*, Über die Selektivität von Ionenaustauschern mit seifenähnlichen Strukturelementen. **15**, 454.

Riehl, N., Verteilung kleinster Fremdsubstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung. **14**, 361.
Rinck, G. siehe *Hartmann, H.* **11**, 213.
Röck, H. und *Rothe, R.*, Der Verteilungskoeffizient von Phenol zwischen Wasser und Butylacetat. **12**, 47.
— und *Schröder, W.*, Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen im System Aceton-Chloroform. **11**, 41.
— — Nachtrag zu unserer Arbeit „Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen im System Aceton/Chloroform". **20**, 103.
Rösinger, S., *Glocker, R.* und *Goubeau, J.*, Der Einfluß organischer Verbindungen auf die strahlenchemische Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch Röntgenstrahlen. **13**, 1.
— siehe *Glocker, R.* **13**, 129.
Romeo, G. siehe *Cimino, A.* **16**, 101.
Rothe, R. siehe *Röck, H.* **12**, 47.
Roy, R. siehe *Shafer, E. C.* **11**, 30.
Rüetschi, P., The Relation between Frequency Factor and Activation Energy (Compensation Law). **14**, 277.
Rüppel, H. und *Witt, H. T.*, Blitzlichtelektrische Leitung in organischen Lösungen. **15**, 321.
Rusznák, I., *Fukker, K.* und *Králik, I.*, Theorie und Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Maximaunterdrückung. V. Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht der Zellulosediacetatmonophthalat-Fraktionen und der polarographischen Maximaunterdrückung ihrer alkalischen Lösungen. **17**, 61.
— *Králik, I.* und *Fukker, K.*, Theorie und Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Maximaunterdrückung. IV. Molekulargewichtsbestimmung basischer Farbstoffe. **17**, 56.
Ruth, V., Über einige Beobachtungen bei der Diffusion im System Gold—Silber. **20**, 313.

Sadek, H. und *Latif, M. I. A.*, On the Acid Hydrolysis of Ethyl Acetate in Methanol-Water Mixtures. **17**, 21.
— und *Tadros, Th. F.*, The Optical Properties of Hydrochloric-Boric Acid Mixtures. **19**, 193.
— siehe *Elamayem, M. S. A.* **14**, 156.
Sagel, K. siehe *Münster, A.* **12**, 145; **14**, 296.
Sakaguchi, M. siehe *Takeuchi, T.* **14**, 339.
Salmuth, S. Frhr. v. siehe *Jost, W.* **16**, 277.
Sambandam, P. T. siehe *Venkateswarlu, K.* **13**, 234.
Santappa, M. siehe *Venkatakrishnan, S.* **16**, 73.
Sartori, G. und *Furlani, C.*, Berechnung der Schwingungsfrequenzen des koordinativ gebundenen Wassers in elektrostatischen Komplexen. **15**, 336.
Saxena, R. S. und *Gupta, C. M.*, Electro-metric studies on mercurous tungstate. **19**, 94.
Schaarschmidt, K. und *Weber, U. v.*, Die Bestimmung der Molmasse nach der Methode der Gasverdrängung. II. Experimentelle Anordnung und Ergebnisse. **20**, 166.

Schädlich, H. siehe *Joos, G.* **19**, 397.
Schäfer, Kl., Rall, W. und *Wirth-Lindemann, F. C.*, Thermodynamische Untersuchungen an dem System Aceton-*n*-Heptan und Aceton-*n*-Nonan. **14**, 197.
Schläfer, H. L., Zur Photochemie der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle. **11**, 65.
— und *Kling, O.*, Kinetik und Mechanismus der Aquotisierung des Tris-Äthylendiamin-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger, perchlorsaurer Lösung. **16**, 14.
— und *König, E.*, Über die UV-Absorptionsspektren von Komplexionen mit Elektronensystemen als Liganden II. Quantenmechanische Modellbetrachtungen über das Termsystem des Pyridinmoleküls im Felde eines Zentralions. **19**, 265.
— und *Kollrack, R.*, Kinetische Untersuchungen an Chrom(III)-Komplexen. 4. Die Aquotisierung des cis-Diaquo-diäthylendiamin-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger, perchlorsaurer Lösung. **18**, 348.
— und *Schmidtke, H. H.*, Bestimmung der Bildungsenthalpie von Titantetrabromid. **11**, 297.
— und *Seidel, H.*, Über die Änderung des Drehvermögens wäßriger Lösungen von optisch aktivem Tris-Äthylendiamin-Chrom(III)-perchlorat. **16**, 1.
— und *Skoludek, H.*, Zur Lichtabsorption komplexer Ionen des zweiwertigen Chroms. **11**, 277.
Schlag, J., Untersuchung über die reversible Ausbleichreaktion des Thionins durch Fe^{++}-Ionen. **20**, 53.
Schlamp, G. siehe *Münster, A.* **13**, 59, 76.
Schleicher, H.-W. siehe *Löhberg, K.* **15**, 223.
Schliephake, D. siehe *Suhrmann, R.* **12**, 128.
Schlögl, R. und *Stein, B.*, Experimentelle Bestimmung des Umwegfaktors bei Diffusion in gequollenen Gelen. **13**, 111.
— siehe *Koschel, D.* **11**, 137.
— siehe *Schödel, U.* **15**, 350.
Schmid, P. siehe *Zanker, V.* **17**, 11.
Schmidt, H., Das thermodynamische Verhalten des Systems *Ar-Kr*. **20**, 363.
Schmidt, H.-J. siehe *Hartmann, H.* **11**, 234.
Schmidt, P. F. und *Mossmann, R. A.*, Zum Primärprodukt der Kohlenstoffverbrennung beim Abbrand von cracking coke. **11**, 273.
Schmidtke, H.-H. siehe *Hartmann, H.* **19**, 43.
— siehe *Schläfer, H. L.* **11**, 297.
Schnabel, W. siehe *Henglein, A.* **12**, 339.
Schneck, E. siehe *Schwab, G.-M.* **18**, 206.
Schneider, Ch. siehe *Henglein, A.* **12**, 339; **18**, 56; **19**, 367.
Schneider, G. und *Wilhelm, G.*, Verdampfungsgleichgewichte im System Wasser-Butylglykol. **20**, 219.
Schneidmesser, B. siehe *Hill, R. W.* **16**, 257.
Schniedermann, G. siehe *Jost, W.* **17**, 175.
Schödel, U., Schlögl, R. und *Eigen, M.*, Schnellkalorimetrische Methode zur Messung des Dissoziations-Feldeffektes von Polyelektrolyten. **15**, 350.
Schoeneck, H. siehe *Hoffmann, W.* **11**, 56.

Schottky, W. siehe *Haken, H.* **16**, 218.
Schrader, B., Nerdel, F. und *Kresze, G.*, Verfahren zur Aufnahme der *Raman*-Spektren von Festkörpern als Preßlingen. **12**, 132.
Schreyer, G., Ein Beitrag zur Theorie der diffusen Reflexion von Licht an pulverförmigen Stoffen. I. Die Theorie. **12**, 359. — II. Die Nachprüfung der Theorie an Hand von Durchsichts- und Reflexionsmessungen. **12**, 375.
— Eine Bemerkung zur Theorie der Lichtreflexion an Pulvern. **18**, 123.
— siehe *Kortüm, G.* **11**, 182.
Schröder, W. siehe *Röck, H.* **11**, 41; **20**, 103.
Schulz, G. V., Henrici-Olivé, H. und *Olivé, S.*, Zur quantitativen Berücksichtigung veränderlicher Mittelwerte des Polymerisationsgrades bei der Bestimmung von Übertragungskonstanten. **19**, 125.
— siehe *Henrici-Olivé, G.* **20**, 176.
Schulz, P. siehe *Goubeau, J.* **14**, 49.
Schulze, W., Binäre Flüssigkeitsgemische. IV. Volum-Effekte äthanolhaltiger Systeme. **13**, 12.
Schumacher, H. siehe *Clusius, K.* **15**, 14.
Schumacher, H.-J., Der Mechanismus der thermischen Reaktion zwischen Chlor und Ozon. **13**, 353.
— siehe *Figini, R. V.* **14**, 32.
Schurz, J. siehe *Bayzer, H.* **13**, 30, 223.
Schwab, G.-M. und *Gossner, K.*, Die Kohlenoxydverbrennung an Silber, Palladium und deren Legierung. **16**, 39.
— und *Greger, G.*, Die Spaltung von Hydroperoxyd an *AlSb*. **13**, 248.
— — *Krawczynski, St.* und *Penzkofer, J.*, Katalytische Wirkung von dotierten Eigenhalbleitern. **15**, 363.
— und *Rau, M.*, Fehlordnung und Reaktionsvermögen des Nickeloxyds. **17**, 257.
— und *Schneck, E.*, Über Farbverschiebung durch Adsorption. **18**, 206.
— und *Skulikidis, Th.*, Beitrag zur Kinetik der photographischen Entwicklung. **17**, 249.
— — Mikroskopische Beobachtung von Anlauf- oder Umfällungsreaktionen. **14**, 76.
— *Tsipuris, J.* und *Tsipuris, M.*, Messungen zur elektronischen Theorie der mechanischen Festigkeit. **14**, 65.
— *Young, D. M.* und *Noller, H.*, Über die Zersetzung von Alkylchloriden an heißen Wolframdrähten. Ein Fall von pseudoheterogener Katalyse. **18**, 181.
Schwabe, K., Graichen, W. und *Spiethoff, D.*, Physikalisch-chemische Untersuchung an Alkanolaminen. **20**, 68.
Schwarz, G., Über die Dispersion des Orientierungsfeldeffektes von Polyelektrolyten in hochfrequenten elektrischen Feldern. **19**, 286.
Seidel, B., Optische Beobachtungen an kristallinen Oligoestern des Glykolterephthalat-Typs. **19**, 255.
Seidel, H. siehe *Schläfer, H. L.* **16**, 1.
Senftle, F. E. siehe *Halfawy, M.* **12**, 196.
Shafer, E. C. und *Roy, R.*, Studies of Silica Structure Phases, III: New Data on the Systems $AlPO_4$. **11**, 30.
Shibata, F. siehe *Takeuchi, T.* **14**, 339.

Shooter, K. V. siehe *Butler, J. A. V.* **15**, 6.
Short, M. A. und *Steward, E. G.*, The Effect of Grinding on the Structure and Luminescence of Zinc and Zinc-Cadmium Sulphides. **13**, 298.
Siebert, H. und *Linhard, M.*, Über Komplexverbindungen XXIII. Zur Kurvenanalyse von Lichtabsorptionsbanden. **11**, 318.
Skoludek, H. siehe *Schläfer, H. L.* **11**, 277.
Skulikidis, Th. siehe *Schwab, G.-M.* **14**, 76; **17**, 249.
Sliwka, A. siehe *Klar, R.* **15**, 207.
Solymosi, F. siehe *Szabó, Z. G.* **17**, 125.
Sorge, G. siehe *Ueberreiter, K.* **13**, 158.
Spiethoff, D. siehe *Schwabe, K.* **20**, 68.
Steacie, E. W. R. siehe *Miller, G. H.* **15**, 262.
Steck, E. A. und *Nachod, F. C.*, Structure and Spectra Correlations of Aminoquinoline Derivatives. **15**, 372.
Stein, B. siehe *Schlögl, R.* **13**, 111.
Steiner, W. siehe *Dickel, G.* **17**, 1.
Steward, E. G. siehe *Short, M. A.* **13**, 298.
Steyn, P. J. siehe *Bok, L. D. C.* **15**, 1.
Stolica, N. D. siehe *Engell, H.-J.* **20**, 113.
Stolle, I. siehe *Peter, S.* **11**, 251.
Strehlow, H. siehe *Bräuer, K.* **17**, 336, 346.
Strohmeier, W. und *Miltenberger, K.*, Untersuchungen über die Elektronen-Akzeptoreigenschaften der Elemente der IV. Gruppe in den Verbindungen MeR_4. **17**, 274.
Suhrmann, R. und *Matejec, R.*, Über das photochemische Verhalten von in organischen Flüssigkeiten gelösten alkaliorganischen Additionsverbindungen. I. Absorptionsspektren. **14**, 246. — II. Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Belichtung. **14**, 263.
— *Mizushima, Y.*, *Hermann, A.* und *Wedler, G.*, Zur elektronischen Wechselwirkung bei der Chemisorption von Wasserstoff an aufgedampften Nickelfilmen. **20**, 332.
— *Wedler, G.* und *Dierk, E.-A.*, Lichtelektrische Untersuchungen über den Chemisorptionszustand von Sauerstoff an im Hochvakuum aufgedampften Wismut-Filmen. **18**, 255.
— — und *Gentsch, H.*, Über die Chemisorption von Wasserstoff an dünnen aufgedampften Platinfilmen. **17**, 350.
— — und *Krüger, G.*, Über die Chemisorption des Benzols an aufgedampften, durchsichtigen Nickelfilmen bei 90°K. **16**, 132.
— — und *Schliephake, D.*, Über die Änderung des elektrischen Widerstandes eines aufgedampften, durchsichtigen Nickelfilms bei der Chemisorption von Wasserstoff. **12**, 128.
Sundermann, E., Über die Abstoßung ferromagnetischer Stoffe im magnetischen Wechselfeld. **19**, 21.
Svendsen, M. B. siehe *Hartmann, H.* **11**, 16.
Swanepoel, O. A. siehe *Bok, L. D. C.* **19**, 89.
Szabó, Z. G. und *Bérces, T.*, Der Mechanismus des thermischen Zerfalls von Sulfurylchlorid. **12**, 168.

Szabb, Z. G., Solymosi, F. und *Batta, I.*, Die katalytische Zersetzung der Ameisensäure an einigen Halbleiteroxyden. **17**, 125.

Tadros, Th. F. siehe *Sadek, H.* **19**, 193.
Takaishi, T., The Nature of the Chemisorption Bond of Hydrogen on Metals. **14**, 164.
Takeuchi, T., Shibata, F. und *Sakaguchi, M.*, The Nature of a *Cu-Ni* Catalyst from its Reaction with Hydrogen Chloride. **14**, 339.
Tamamushi, R. siehe *Tanaka, N.* **14**, 141.
Tanaka, N. und *Murayama, T.*, Anodic Chronopotentiometry of the Cyanide. **14**, 370.
— — Anodic Waves of the Cyanide at the Dropping Mercury Electrode and the Dissociation Constants of Cyanomercurate(II)-Complexes. **11**, 366.
— *Tamamushi, R.* und *Kodama, M.*, Polarographic Study on the Rate of the Dissociation Reaction of Cadmium-Ethylenediamine Tetraacetate Complex. **14**, 141.
Taylor, H. S. siehe *Hayes, K. E.* **15**, 127.
Teltow, J., Zum Zustandsdiagramm *AgBr-CuBr*. **18**, 134.
Teorell, T., Rectification in a Plant Cell (Nitella) in Relation to Electro-endosmosis. **15**, 385.
Theilacker, W. siehe *Kortüm, G.* **11**, 182.
Tsipuris, J. siehe *Schwab, G.-M.* **14**, 65.
Turkevich, J. und *Laroche, J.*, Catalytic Activity of a Graded Set of Charcoals for the Hydrogen-Deuterium Equilibration and the orthopara Hydrogen Conversion and Electron Spin Resonance. **15**, 399.

Ueberreiter, K. und *Krull, W.*, Zur Kinetik der Mischpolymerisation von Styrol und Acenaphthylen. **12**, 303.
— und *Rabel, W.*, Sensibilisierte Photopolymerisation von Styrol. Teil II: System Fluorenonperoxyd-Styrol, Dunkelreaktion. **13**, 95.
— und *Sorge, G.*, Sensibilisierte Photopolymerisation von Styrol. Teil III: System Fluorenonperoxyd-Styrol, Photopolymerisation. **13**, 158.
Ulmschneider, D. und *Goubeau, J.*, Das Infrarot-Spektrum der Dimethylborsäure. **14**, 56.
Urey, H. C., Composition of the Moon's Surface. **16**, 347.
Url, H. siehe *Henglein, A.* **18**, 26.

Van der Meij, P. H. siehe *Hoijtink, G. J.* **20**, 1.
Van Vleck, J. H., The Physical Meaning of Adiabatic Magnetic Susceptibilities. **16**, 358.
Venkatakrishnan, S. und *Santappa, M.*, Oxidation of Acetone and Methyl Ethyl Ketone by Ceric Ions in Aqueous Solution. **16**, 73.
Venkateswarlu, K. und *Pillai, M. G. K.*, Force Constants of Allene Molecule. **18**, 396.
— — Potential Constants of Carbonsuboxide. **18**, 391.
— und *Sambandam, P. T.*, Force Constants of Molecules of XY_2Z_2 type. **13**, 234.
Vielstich, W., Zum Mechanismus der Sauerstoffelektrode in alkalischem Elektrolyten. **15**, 409.

Vogel, J. siehe *Kortüm, G.* **18**, 110, 230.
Vogg, E. siehe *Fischer, E. O.* **18**, 80.
Wagener, K. siehe *Heitkamp, D.* **19**, 121, 123.
Wagenknecht, F., Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd, ein Stickstoff-Sauerstoff-Radikal mit Σ-π-Übergang. **14**, 106.
Wagner, E. siehe *Peter, S.* **17**, 184, 199.
Wagner, H. Gg. siehe *Grewer, Th.* **20**, 371.
— siehe *Jost, W.* **14**, 375.
— siehe *Just, Th.* **13**, 241; **19**, 250.
— siehe *Martinengo, A.* **20**, 206.
Walters, W. D. siehe *Das, M. N.* **15**, 22.
Wanninger, W. siehe *Hoffmann, W.* **11**, 56.
Weber, U. v., Die Bestimmung der Molmasse nach der Methode der Gasverdrängung. I. Zur Theorie der Methode. **17**. 145.
— siehe *Schaarschmidt, K.* **20**, 166.
Wedler, G. siehe *Suhrmann, R.* **12**, 128; **16**, 132; **17**, 350; **18**, 255; **20**, 332.
Weigel, M. siehe *Linhard, M.* **11**, 308.
Weil, K. G. siehe *Heusler, K. E.* **15**, 149.
Weil, L., Les Précipitations de Cobalt dans *Au-Co*. Mesures Magnétiques à Basses Températures. **16**, 368.
Weisgerber, P. siehe *Kröger, C.* **18**, 90.
Weiss, K., Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der verschiedenen *CuJ*-Modifikationen. **12**, 68.
— *Jost, W.* und *Oel, H. J.*, Die elektrische Leitfähigkeit von *AgJ*-Mischkristallen. **15**, 429.
Weisz, P. B., Diffusivity of Porous Particles. I. Measurements and Significance for Internal Reaction Velocities. **11**, 1.
Welge, K. H. siehe *Groth, W.* **19**, 1.
Weller, A., Die Untersuchung schneller Reaktionen angeregter Moleküle auf Grund von Fluoreszenzumwandlung und Fluoreszenzlöschung. **18**, 163.
— Eine verallgemeinerte Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen und ihre Anwendung auf die Fluoreszenzlöschung. **13**, 335.
— Protolytische Reaktionen angeregter Oxydverbindungen. **17**, 224.
— Zur Kinetik der Fluoreszenzumwandlung. **15**, 438.
— siehe *Breitschwerdt, K.* **20**, 353.
Whorton, R. und *Amis, E. S.*, The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents. V. Tetraethylammonium Picrate in the Water-Ethanol System. **17**, 300.
Wilhelm, G. siehe *Schneider, G.* **20**, 219.
Wilks, J., The Absorption of Sound and Thermal Relaxation Liquid in ^4He. **16**, 372.
Wiloth, F., Über den Mechanismus und die Kinetik der ε-Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 10. Mitteilung: Vergleich experimenteller Daten mit den Integrationsergebnissen eines vervollständigten reaktionskinetischen Differentialgleichungssystems. **11**, 78.
Winslow, L. siehe *Hutchinson, E.* **11**, 165.
Wirth-Lindemann, F. C. siehe *Schäfer, Kl.* **14**, 197.

Witt, H. T. und *Moraw, R.*, Absorptionsänderung und Chlorophyllfluoreszenz im Primärprozeß der Photosynthese. **12**, 393.
— — Absorptionsänderung und Sauerstoffbildung im Primärprozeß der Photosynthese. **13**, 119.
— — Untersuchungen über die Primärvorgänge bei der Photosynthese. I. Mitteilung. **20**, 253.
— — Untersuchungen über die Primärvorgänge bei der Photosynthese. II. Mitteilung. **20**, 283.
— — und *Müller, A.*, Blitzlichtphotometrie. **20**, 193.
— — — Neue Absorptionsänderungen beim Primärprozeß der Photosynthese. **14**, 127.
— — — Zur Dunkelreaktion im Primärprozeß der Photosynthese. **13**, 113.
— siehe *Rüppel, H.* **15**, 321.
Witte, H. siehe *Moeller, A.* **18**, 130.
Wittig, F. E. und *Huber, F.*, Die Mischungswärmen in den flüssigen binären Systemen Wismut-Zinn und Wismut-Blei bei 475°C. Beiträge zur Energetik metallischer Systeme. VII. **18**, 330.
Woermann, D., Über das unterschiedliche Verhalten eines Polyelektrolyten und und eines Polyelektrolyt-Gels mit seifenähnlichen Strukturelementen gegenüber Chlor- und Bromionen. **19**, 65.
— siehe *Richter, G.* **15**, 454.
Wohl, K., Optical Studies of the Structure of Turbulent Flames. **16**, 387.
Wolff, H. und *Bernstorff, K.*, Die Mischungslücke im System Aceton-*n*-Heptan und ihre Berechnung aus Aktivitätskoeffizienten. **14**, 208.
— siehe *Noller, H.* **13**, 255.

Yamaguchi, Sh., Untersuchung des magnetischen Zustandes der festen Katalysatoren durch Elektronenbeugung. **13**, 244.
Young, D. M. siehe *Schwab, G.-M.* **18**, 181.

Zanker, V. und *Miethke, E.*, Nachweis der längstwelligen Triplettabsorptionsbande beim Acridinorange und Erweiterung des Triplettabsorptionsspektrum dieser Farbstoffmolekel bis ins kurzwellige UV. **12**, 13.
— und *Schmid, P.*, Über die Photochemie des Acridins. **17**, 11.
— siehe *Miethke, E.* **18**, 375.
Zehr, J. siehe *Kaesche-Kirscher, B.* **14**, 384.
Zeil, W., Die Schwingungsspektren der chlorierten Acetonitrile. **14**, 230.

Buchbesprechungen

Anderson, J. S. siehe *Emeléus, H. J.* **17**, 141.
Angerer, E. v. und *Ebert, H.*, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. 9. und 11. Aufl. **13**, 260.

Bamford, C. H., Elliot, A. und *Hanby, W. E.*, Synthetic Polypeptides. Preparation, Structure, and Properties. **14**, 139.
Barriol, J., Les Moments Dipolaires. Vorwort von *E. Bauer*. **13**, 262.
Bauer, E. siehe *Barriol, J.* **13**, 262.
Becker, F. siehe *Roth, W. A.* **12**, 396.

Bergmann, L. und *Schaefer, Cl.*, Lehrbuch der Experimentalphysik. III. Band (Optik und Atomphysik). 1. Teil (Wellenoptik). **17**, 141.
Bergman siehe *Schaefer* **20**, 250.
Braude, E. A. und *Nachod, F. C.*, Determination of organic Structures by Physical Methods. **11**, 275.
Bubam, W. siehe *Vogel, H. U. v.* **12**, 144.
Chalmers, B. und *King, R.*, Progress in Metal Physics. Band 6. **12**, 398.
Consiglio Nazionale delle Ricerche, Comitato Nazionale per la Chimica, Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare Milano-Torino, 26 settembre — 2 ottobre 1954. **12**, 140.
Crafts, W. und *Lamont, J. L.*, Härtbarkeit und Auswahl von Stählen. **17**, 280.
Cruse, K. und *Huber, R.*, Hochfrequenztitration. **19**, 261.
Dehlinger, U., Theoretische Metallkunde. **16**, 142.
Ebert, H., Physikalisches Taschenbuch. 2. Aufl. **13**, 396.
— siehe *Angerer, E. v.* **13**, 260.
Eirich, F. R., Rheology. Theory and Applications, 1. Band. **16**, 138.
Elliot, A. siehe *Bamford, C. H.* **14**, 139.
Emeléus, H. J. und *Anderson, J. S.*, Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie. 2. Aufl. **17**, 141.
Erbring, H. und *Müller, F. H.*, Kolloidchemie makromolekularer Naturstoffe. (Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft, Band 18.) **18**, 284.
Findlay, A., Die Phasenregel und ihre Anwendungen. 9. Aufl., bearbeitet von *A. N. Campbell* und *N. O. Smith*. **19**, 402.
Fischer, H., *Hauffe, K.* und *Wiederholt, W.*, Passivierende Filme und Deckschichten, Anlaufvorgänge. **18**, 138.
Frankenburg, W. G., *Rideal, E. K.* und *Komarewsky, V. I.*, Advances in Catalysis and Related Subjects. **13**, 397.
Friedel, J., Les Dislocations. **16**, 140.
Fromherz, H., Physikalisch-Chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik. **12**, 141.
Fuchs, O., Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik. Band 2 der „Grundlagen der chemischen Technik". **19**, 260.
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Aufl. System Nr. 28: Calcium, Teil A, Lieferung 2 (Vorkommen, Element, Legierungen). **13**, 396.
— System Nr. 28: Calcium, Teil B (Verbindungen), Lfg. 2 (bis Dithionit). **19**, 260.
— System Nr. 32: Zink, Ergänzungsband. **12**, 272.
— System Nr. 42: Zirkonium. **20**, 252.
— System Nr. 60: Kupfer, Teil B (Verbindungen), Lieferung 1 (Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Halogenen und Chalkogenen). **19**, 124.
— System Nr. 68: Platin, Teil D (Komplexverbindungen mit neutralen Liganden). **13**, 397.
— Sonderband: Systematik der Sachverhalte. **18**, 406.
Graul, E. H., Fortschritte der angewandten Radioisotopie und Grenzgebiete. Bd. I und Bd. II. **20**, 249.
Guggenheim, E. A., Thermodynamics. III. Aufl. **17**, 143.
Gustavson, K. H., The Chemistry of Tanning Processes. (Die Chemie der Gerbprozesse.) **12**, 139.

Haase, R., Thermodynamik der Mischphasen, mit einer Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik. **16**, 143.
Hanby, W. H. siehe *Bamford, C. H.* **14**, 139.
Hauffe, K., Oxydation von Metallen und Metallegierungen. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Band 15.) **14**, 388.
— siehe *Fischer, H.* **18**, 138.
Herrmann, R., Flammenphotometrie. **17**, 399.
Hershenson, H. M., Ultraviolet and Visible Absorption Spectra. **11**, 406.
Heumann, Th. siehe *Seith, W.* **12**, 142.
Houdremont, E., Handbuch der Sonderstahlkunde. 3. Aufl. unter Mitarbeit von *H.-J. Wiester*. **13**, 261.
Huber, R. siehe *Cruse, K.* **19**, 261.
Hund, F., Theoretische Physik. 3. Band, Wärmelehre und Quantentheorie. 2. Aufl. **11**, 405.
— Theoretische Physik. Eine Einführung. Band II. Theorie der Elektrizität und des Lichtes. Relativitätstheorie. 3. Aufl. **20**, 112.
Kauzmann, W., Quantum Chemistry. **17**, 279.
King, R. siehe *Chalmers, B.* **12**, 398.
Kliefoth siehe *Schaefer* **20**, 250.
Klotz, I. M., Energetics in Biochemical Reactions. **19**, 262.
Komarewsky, V. I. siehe *Frankenburg, W. G.* **13**, 397.
Lamont, J. L. siehe *Crafts, W.* **17**, 280.
Langenbeck, W., Aktivierung als Kernproblem der Katalyse. (Abhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. Bd. 45, Heft 3.) **13**, 126; **19**, 264.
Larsen, L. S. siehe *Schuler, M.* **12**, 143.
Masing, G., Grundlagen der Metallkunde in anschaulicher Darstellung. **18**, 140.
Matossi, F., Elektrolumineszenz und Elektrophotolumineszenz. **16**, 141.
Miles, G. F., Cellulose Nitrate. **14**, 276.
Mohler, H., Chemische Optik. **16**, 136.
— Elektronentheorie der Chemie. **13**, 264.
Müller, E., Neuere Anschauungen der organischen Chemie. 2. Aufl. **20**, 111.
Müller, F. H. siehe *Erbring, H.* **18**, 284.
Münster, A, Statistische Thermodynamik. **13**, 127.
Münzinger, F., Atomkraft. Eine Studie über die technischen und wirtschaftlichen Aussichten von Atomkraftwerken. **13**, 263.
Nachod, F. C. siehe *Braude, E. A.* **11**, 275.
Nahme, H. siehe *Vogel, H. U. v.* **12**, 144.
Oehme, F., Dielektrische Meßmethoden zur quantitativen Analyse und für chemische Strukturbestimmungen. **17**, 400.
Peaceful Uses of Atomic Energy, Proceedings of the International Conference in Geneva. 16 Bände. **14**, 389.
Potter, E. C., Electrochemistry, Principles and Applications. **17**, 142.
Preuss, H., Integraltafeln zur Quantenchemie. 1. Band. **14**, 140.
Rideal, E. K. siehe *Frankenburg, W. G.* **13**, 397.
Rienäcker, G., Beiträge zur Kenntnis der Wirkungsweise von Katalysatoren und Mischkatalysatoren. **12**, 397.

Röck, H., Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe. **17**, 144.

Roth, W. A. und *Becker, F.*, Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung chemischer Reaktionswärmen. Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft, Heft 12. **12**, 396.

Sagel, K., Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. **18**, 139.

Schaefer, Cl., Einführung in die theoretische Physik. 2. Band. Theorie der Wärme, Molekular-kinetische Theorie der Materie. 3. Aufl. **13**, 126.

— siehe *Bergman, L.* **17**, 141.

Schaefer-Bergmann-Kliefoth, Grundaufgaben des physikalischen Praktikums. 6. Aufl. **20**, 250.

Schmeiser, K., Radioaktive Isotope. **17**, 399.

Schuler, M. und *Gebelein, H.*, Fünfstellige Tabellen zu den elliptischen Funktionen. Mit einem englischen Text von *L. S. Larsen*. **12**, 143.

Schwab, G.-M., Handbuch der Katalyse. Band 5, Heterogene Katalyse II. **19**, 263.

Schwabe, K., Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen. **17**, 279.

Seith, W., Diffusion in Metallen. 2. Aufl. unter Mitarbeit von *Th. Heumann*. Band 3 der Sammlung: „Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen." **12**, 142.

Seitz, F. und *Turnbull, D.*, Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Band 2. **13**, 260. — Band 3. **14**, 390.

Stuart, H. A., Die Physik der Hochpolymeren. Ordnungszustände und Umwandlungserscheinungen in festen hochpolymeren Stoffen. 3. Band. **16**, 136.

Temperley, H. N. V., Changes of State. **16**, 140.

Thilo, E., Vorlesungen über allgemeine und anorganische Experimentalchemie. **18**, 140.

Tischer, F. J., Mikrowellen-Meßtechnik. (Band 12 der Technischen Physik in Einzeldarstellungen; herausgegeben von *W. Meissner*.) **20**, 251.

Turnbull, D. siehe *Seitz, F.* **13**, 260; **14**, 390.

Ulich, H., Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie. 10. und 11. Aufl., neubearbeitet von *W. Jost*. **19**, 124.

Vogel, H. U. v., Bubam, W. und *Nahme, H.*, Chemiker-Kalender. **12**, 144.

Wiederholt, W. siehe *Fischer, H.* **18**, 138.

Wiester, H.-J. siehe *Houdremont, E.* **13**, 261.

Winkler, H. G. F., Struktur und Eigenschaften der Kristalle. Eine Einführung in die geometrische, chemische und physikalische Kristallkunde. 2. Aufl. **11**, 136.

Wolf, K. L., Physik und Chemie der Grenzflächen. Bd. I: Die Phänomene im allgemeinen. **20**, 251.